LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

RÈGLES RELATIVISTES DE COMMUTATION DANS LA THÉORIE QUANTIQUE DES CHAMPS

Par M. M. SCHÖNBERG.

Institut Physique de l'Université de São Paulo.

Sommaire. — La théorie des règles de commutation entre les grandeurs d'un champ quantifié, prises à des temps différents, est développée pour les cas où les équations de mouvement sont linéaires. Les rapports entre l'intégration des équations de mouvement et les fonctions singulières qui figurent dans ces règles sont étudiés.

I.

1. Dans la théorie quantique des champs les grandeurs du champ sont représentées par des opérateurs sujets à des règles de commutation. Comme pour le cas d'un système à un nombre fini de degrés de liberté, on peut décrire le champ quantifié de deux façons équivalentes, soit en adoptant une représentation de Schrödinger, soit en adoptant une représentation de Heisenberg. Dans la représentation de Schrödinger, les opérateurs correspondant aux grandeurs du champ sont indépendants du temps et la fonctionnelle Ω, représentant l'état du champ, varie dans le temps. Dans la représentation de Heisenberg, c'est l'état Ω qui est indépendant du temps et les grandeurs qui varient. Les règles de commutation entre des grandeurs dans une représentation de Schrödinger coïncident avec celles de la représentation de Heisenberg entre les mêmes grandeurs, prises au même temps. Ainsi on a, pour les potentiels électromagnétiques, les règles

$$\left.\begin{aligned} &[A_i(\mathbf{r}), A_{i'}(\mathbf{r})] = 0, \\ &\left[A_i(\mathbf{r}), \frac{\partial}{\partial t} A_{i'}(\mathbf{r})\right] = \pm 4\pi \frac{\hbar}{i} \delta_{ii'} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \\ &\left[\frac{\partial}{\partial t} A_i(\mathbf{r}), \frac{\partial}{\partial t} A_{i'}(\mathbf{r})\right] = 0; \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

où les $A_i(\mathbf{r})$ peuvent être considérés indifféremment comme les opérateurs indépendants du temps qui interviennent dans l'équation de Schrödinger du champ électromagnétique

$$i\hbar \dot{\Omega} = \mathcal{H} \Omega, \quad (2)$$

$$\mathcal{H} = \frac{1}{8\pi} \int (\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2)\, d\tau, \quad (3)$$

ou comme les opérateurs de la représentation de Heisenberg avec les équations de mouvement

$$i\hbar \dot{A}_l(\mathbf{r}) = A_l(\mathbf{r}) \mathcal{H} - \mathcal{H} A_l(r) \quad (4)$$

et pris à un temps arbitraire t.

D'une manière analogue on a pour le champ électronique les règles de commutation avec le signe $+$, correspondant à la statistique de Fermi-Dirac

$$\left.\begin{aligned} &\Psi(\mathbf{r}, k)\Psi(\mathbf{r}', k') + \Psi(\mathbf{r}', k')\Psi(\mathbf{r}, k) = 0, \\ &\Psi^*(\mathbf{r}, k)\Psi^*(\mathbf{r}', k') + \Psi^*(\mathbf{r}', k')\Psi^*(\mathbf{r}, k) = 0, \\ &\Psi^*(\mathbf{r}, k)\Psi(\mathbf{r}', k') + \Psi(\mathbf{r}', k')\Psi^*(\mathbf{r}, k) = \delta_{kk'}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

k est la variable du spin.

Dans une représentation de Heisenberg on peut considérer des règles de commutation d'un autre type, règles où interviennent des opérateurs du champ pris à des temps différents. Ainsi on a pour un champ

électromagnétique les règles de Jordan et Pauli [1],

$$[A_i(\mathbf{r}, t), A_i(\mathbf{r}', t')] = \pm i\hbar\Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t')\,\delta_{ii'} \quad (6)$$

$$\Delta(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta(r+t)-\delta(r-t)}{r} \qquad (C=1). \quad (7)$$

Pour le champ électronique on a des règles analogues à celles de Jordan et Pauli [2]

$$\left.\begin{aligned}
&\Psi(\mathbf{r}, t, k)\Psi(\mathbf{r}', t', k')+\Psi(\mathbf{r}', t', k')\Psi(\mathbf{r}, t, k)=0,\\
&\Psi^*(\mathbf{r}, t, k)\Psi^*(\mathbf{r}', t', k')+\Psi^*(\mathbf{r}', t', k')\Psi^*(\mathbf{r}, t, k)=0,\\
&\Psi^*(\mathbf{r}, t, k)\Psi(\mathbf{r}', t', k')+\Psi(\mathbf{r}', t', k')\Psi^*(\mathbf{r}, t, k)\\
&\quad=(\mathbf{r}tk\,|\,B\,|\,\mathbf{r}'t'k'),
\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

la forme générale de la fonction $(\mathbf{r}tk\,|\,B\,|\,\mathbf{r}'t'k')$ sera discutée pour des cas plus généraux dans le paragraphe 2, pour le cas d'un champ d'électrons libres, on a

$$(\mathbf{r}t\,|\,B\,|\,\mathbf{r}'t') = -\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - i\hbar\Sigma\alpha_s\frac{\partial}{\partial x_s} + \alpha_4 m\right] \times S_F(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t'), \quad (9)$$

$$S_F(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2i\hbar}\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial r}[\Phi(t+r)+\Phi(t-r)] \times J_0\left\{\frac{m}{\hbar}(t^2-r^2)^{\frac{1}{2}}\right\}; \quad (10)$$

$$\Phi(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{i\alpha t}}{\alpha}\,d\alpha, \quad (11)$$

$$\Phi'(t) = \delta(t). \quad (11a)$$

Dans ce travail nous donnerons un exposé systématique de la théorie des règles de commutation entre des grandeurs d'un champ prises à des temps différents, en la rattachant à la théorie générale des champs de Heisenberg et Pauli [3]. La première partie contient l'étude détaillée des règles de commutation du champ électromagnétique et du champ électronique, la seconde partie est consacrée à la théorie générale. Nous appellerons les règles de commutation entre les grandeurs à temps différents : règles relativistes de commutation. Cette dénomination suppose implicitement que la théorie du champ considérée est relativiste, ce qui n'est pas nécessaire. On pourrait développer un formalisme semblable pour une théorie non relativiste d'un champ, comme celle qu'on obtiendrait en faisant l'hyperquantification de l'équation de Schrödinger de l'électron, on aurait des règles de commutation entre les fonctions d'onde quantifiées, à temps différents, qui ne seraient pas relativistes. La dénomination de règles relativistes a cependant l'avantage de rappeler qu'on peut faire la quantification d'un champ d'une façon intuitivement relativiste.

2. L'équation de mouvement d'une grandeur U, dans la représentation de Heisenberg, a la forme

$$i\hbar\dot{U} = U\mathcal{H} - \mathcal{H}U, \quad (12)$$

$\mathcal{H}$ est le hamiltonien du système. Pour le cas du champ électromagnétique $\mathcal{H}$ a la forme (3), pour le champ électronique, on a

$$\mathcal{H} = \int[\alpha(\mathbf{p}-eA)+eA_0+\alpha_4 m]\,d\tau. \quad (13)$$

L'équation générale (12) donne dans les deux cas considérés, en tenant compte des règles de commutation (1) et (5), pour les potentiels et les fonctions d'onde les équations de mouvement

$$\square A_i = \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)A_i = 0, \quad (14)$$

$$D\Psi = \left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \alpha(\mathbf{p}-e\mathbf{A}) - eA_0 - \alpha_4 m\right]\Psi = 0, \quad (15)$$

c'est-à-dire, les équations de mouvement quantiques de ces grandeurs ont la même forme que les équations de mouvement dans la théorie des champs non quantifiés. Pour les potentiels on a les équations de d'Alembert et pour les fonctions d'onde les équations de Dirac.

Les fonctions singulières $\Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}, t-t')$ et $(\mathbf{r}tk\,|\,B\,|\,\mathbf{r}'t'k')$, qui figurent dans les règles relativistes de commutation doivent être déterminées par les équations de mouvement des champs respectifs. On étudiera maintenant ce point. Du fait que les potentiels A_i et la Ψ sont des solutions des équations linéaires et homogènes (14) et (15), respectivement, il résulte que $\Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}, t-t')$ et $(\mathbf{r}tk\,|\,B\,|\,\mathbf{r}'t'k')$ sont des solutions de l'équation de d'Alembert et de Dirac, respectivement

$$\square\Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') = 0 \quad (16)$$

$$D(\mathbf{r}t\,|\,B\,|\,\mathbf{r}'t') = 0. \quad (17)$$

On peut observer que $(\mathbf{r}tk\,|\,B\,|\,\mathbf{r}'t'k')$ est aussi solution de l'équation conjuguée à celle de Dirac, considérée comme fonction des variables $(\mathbf{r}'t'k')$

$$D^*(\mathbf{r}t\,|\,B\,|\,\mathbf{r}'t') = 0. \quad (18)$$

Les conditions (16) et (17) ne sont pas encore suffisantes pour déterminer complètement Δ et B, le problème serait résolu si l'on connaissait les valeurs de Δ $\dot{\Delta}$ et $(\mathbf{r}tk\,|\,B\,|\,\mathbf{r}'t'k')$ à un instant initial. Pour cela il suffit de considérer que les règles (1) et (5), considérées comme des règles de commutation dans une représentation de Heisenberg, doivent résulter,

[1] P. Jordan et W. Pauli, *Z. für Physik*, 1928, **47**, p. 151, ces règles établies pour un champ électromagnétique dans le vide peuvent être appliquées au cas général, *voir* M. Schönberg, *Physica*, 1938, **5**, p. 961, on reviendra sur ce point au paragraphe **13**.

[2] G. Wataghin, *Nuovo Cimento*, 1935, **3**, p. 290, pour le cas d'un champ électronique en interaction avec un champ électromagnétique stationnaire, pour le cas général M. Schönberg, *Physica*, 1938, **5**, p. 553.

[3] W. Heisenberg et W. Pauli, *Z. für Physik*, 1929, **56**, p. 1 et 1930, **59**, p. 168.

respectivement, des règles (6) et (8), donc on a les valeurs initiales cherchées

$$\left.\begin{aligned}&\Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}', 0) = 0,\\ &\frac{\partial}{\partial t}\Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t')_{t=t'} = -4\pi\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'),\\ &(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')_{t=t'} = \delta_{kk'}\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}').\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Dans le cas où l'équation de Dirac (15) a des solutions stationnaires

$$\psi_n = e^{-\frac{i}{h}E_n t}\, u_n(\mathbf{r}, k), \quad (20)$$

la fonction $(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')$ se réduit à un élément de matrice de la densité relativiste de Dirac R_F

$$\begin{aligned}(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k') &= (\mathbf{r}tk \mid R_F \mid \mathbf{r}'t'k')\\ &= \sum_n \psi_n(\mathbf{r}tk)\,\psi_n^*(\mathbf{r}'t'k')\\ &= \sum_n u_n(\mathbf{r}, k)\, e^{-\frac{i}{h}E_n(t-t')}\, u_n^*(\mathbf{r}', k'). \quad (21)\end{aligned}$$

La formule (21) découle immédiatement des considérations précédentes, en effet $(\mathbf{r}tk \mid R_F \mid \mathbf{r}'t'k')$ est la solution de l'équation de Dirac [4] qui pour $t = t'$ prend la forme $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\delta_{kk}$.

$$\begin{aligned}(\mathbf{r}tk \mid R_F \mid \mathbf{r}'tk') &= \sum_n u_n(\mathbf{r}, k)\, u_n(\mathbf{r}', k')\\ &= \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\delta_{kk'}, \quad (22)\end{aligned}$$

le système des u_n étant un système complet de fonctions orthogonales et normalisées.

3. Les fonctions $\Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}, t-t')$ et $(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')$ ont une propriété fondamentale : La connaissance de Δ et de B permet d'effectuer l'intégration de l'équation de d'Alembert et de l'équation de Dirac. Considérons d'abord ce dernier cas, soit $f(\mathbf{r}tk)$ une solution arbitraire de l'équation de Dirac, alors on a

$$f(\mathbf{r}tk) = \int (\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')\, f(\mathbf{r}'t'k')\, \mathrm{d}\mathbf{r}'\, \mathrm{d}k'. \quad (23)$$

En effet les deux membres de (23) sont des solutions de l'équation de Dirac, qui prennent la même valeur pour $t = t'$, $(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')$ se réduisant à $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta_{kk}$ pour $t = t'$, donc ils seront égaux pour t quelconque, ce qui démontre la formule (23).

Pour l'équation de d'Alembert il faut remplacer (23) par la formule suivante :

$$\begin{aligned}g(\mathbf{r}, t) = &-\frac{1}{4\pi}\int \frac{\partial}{\partial t}\Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t')\, g(\mathbf{r}', t')\, \mathrm{d}\mathbf{r}'\\ &-\frac{1}{4\pi}\int \Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t')\, \frac{\partial}{\partial t'} g(\mathbf{r}', t')\, \mathrm{d}\mathbf{r}', \quad (24)\end{aligned}$$

$g(\mathbf{r}t)$ étant une solution quelconque de l'équation de d'Alembert. En effet les deux membres de (24) sont des solutions de l'équation de d'Alembert, qui coïncident ainsi que leurs dérivées par rapport au temps pour $t = t'$, comme on le vérifie aisément en utilisant les formules (19).

Ce qui précède montre que la connaissance de Δ et de B est équivalente à celle des équations de mouvement (14) et (15), qui peuvent être remplacées par (23) et (24).

Considérons pour un instant l'équation de Dirac non quantifiée

$$D\chi = 0, \quad (25)$$

χ est la fonction d'onde d'un électron. Les considérations faites pour la fonction d'onde quantifiée Ψ et qui ont conduit à la formule (23) peuvent être répétées pour la fonction d'onde χ et en particulier on peut remplacer l'équation différentielle (25) par l'équation intégrale

$$\chi(\mathbf{r}tk) = \int (\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')\, \chi(\mathbf{r}'t'k')\, \mathrm{d}\mathbf{r}'\, \mathrm{d}k'. \quad (26)$$

L'équation intégrale (26) donne l'état de l'électron au temps t en fonction de l'état de l'électron à un autre temps quelconque t' et ainsi généralise l'équation différentielle (25) qui donne l'état au temps $t + \mathrm{d}t$ en fonction de l'état au temps t.

Nous montrerons ailleurs que ce fait est absolument général, l'équation de Schrödinger d'un système quelconque peut toujours être généralisée sous la forme d'une équation intégrale rattachant les états du système à deux temps quelconques.

Les formules (23) et (24) permettent de passer directement des règles de commutation (1) et (5) aux règles relativistes (6) et (8). En effet, multipliant les deux membres de (5) par $(\mathbf{r}''t''k'' \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')$ et intégrant par rapport à $\mathbf{r}'$ et k' on obtient (8); pour obtenir (6) il suffit de multiplier les deux membres de la première formule (1) par

$$-\frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t''}\Delta(\mathbf{r}''-\mathbf{r}', t''-t),$$

ceux de la seconde par

$$-\frac{1}{4\pi}\Delta(\mathbf{r}''-\mathbf{r}', t''-t'),$$

d'intégrer les deux membres des égalités ainsi obtenues par rapport à $\mathbf{r}'$ et de sommer les égalités résultantes. Il est important de remarquer qu'ainsi on donne la démonstration des formules (6) et (8), les considérations du paragraphe 2 déterminent seulement Δ et B, mais ne démontrent pas l'existence de relations des types (6) et (8), il faut les suppléer par la démonstration de l'existence de telles relations.

4. Du fait que Δ et B interviennent dans les relations relativistes de commutation qui représentent mathématiquement les perturbations mutuelles des mesures des grandeurs du champ

[4] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1934, **30**, p. 150; pour l'étude de la densité relativiste R_F.

faites à temps différents, on doit s'attendre à l'existence de rapports entre Δ et B et les fonctions de Green de l'équation de d'Alembert et de l'équation de Dirac. On peut observer que les fonctions de Green d'une équation différentielle linéaire et homogène

$$G(Q) = 0, \tag{27}$$

sont les solutions de l'équation

$$G(W) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\,\delta(t - t'). \tag{28}$$

En effet une solution de l'équation non homogène

$$G(Q) = F(\mathbf{r}, t), \tag{29}$$

est donnée par

$$Q = \int W(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')\,F(\mathbf{r}', t')\,\mathrm{d}\mathbf{r}'\,\mathrm{d}t'. \tag{30}$$

Ainsi les fonctions de Green de l'équation de d'Alembert sont les solutions de l'équation

$$\square\, W = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\,\delta(t - t'), \tag{31}$$

Δ ne peut donc être une fonction de Green en étant une solution de l'équation de d'Alembert, cependant on peut former avec Δ la fonction de Green qui s'annule ainsi que sa dérivée par rapport au temps pour $t = t'$

$$W = -\frac{1}{12\pi}\,\Phi(t - t')\,\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t'). \tag{32}$$

Si l'on substitue W par l'expression (32) dans le premier membre de (31) on a

$$\square\, W = -\frac{1}{12\pi}\Big\{\Phi(t - t')\,\square[\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')] + 2\,\delta(t - t')\frac{\partial\Delta}{\partial t} + \delta'(t - t')\Delta\Big\}. \tag{33}$$

Tenant compte des formules

$$\delta(t - t')\frac{\partial}{\partial t}\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = -4\pi\,\delta(t - t')\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \tag{34}$$

$$\delta'(t - t')\,\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = -4\pi\,\delta(t - t')\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \tag{35}$$

il s'ensuit que W est une solution de (31), ce qu'on veut démontrer.

Les fonctions de Green de l'équation de Dirac sont les solutions de l'équation

$$DW = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\,\delta(t - t'). \tag{36}$$

Comme pour le cas de l'équation de d'Alembert, $(\mathbf{r}t\,|\,B\,|\,\mathbf{r}'t')$ n'est pas une fonction de Green de l'équation de Dirac, mais on peut aisément former la fonction de Green qui s'annule pour $t = t'$

$$W = -\frac{i}{\hbar}\,\Phi(t - t')\,(\mathbf{r}t\,|\,B\,|\,\mathbf{r}'t'), \tag{37}$$

ce qu'on vérifie facilement.

II.

5. La première partie a été consacrée à l'étude des règles relativistes de commutation du champ électromagnétique et du champ électronique. Les deux cas ont des analogies générales, cependant il y a beaucoup de différence dans les détails. Maintenant nous passerons à l'étude des cas généraux d'équations de mouvement linéaires quelconques, du premier ou du second ordre. Nous partirons des règles de commutation entre les grandeurs du champ au même instant et des équations de mouvement de ces grandeurs. Il faudra distinguer nettement le cas des équations de mouvement du premier ordre de celui des équations du deuxième ordre, dans ce dernier cas nous pourrons utiliser la théorie de Heisenberg et Pauli qui, en général, ne peut pas être appliquée au premier ([5]). Cela permettra de traiter plus explicitement ce second cas.

6. Pour faciliter l'exposé nous rappellerons rapidement certains points de la théorie des champs de Heisenberg et Pauli. La description du champ sera faite au moyen d'un système de variables ou coordonnées réelles Q_k, dont les équations de mouvement résultent d'un principe variationnel

$$\delta\int \mathcal{L}\,\mathrm{d}t = 0. \tag{38}$$

Nous admettrons que les équations de mouvement sont du premier ou du second ordre et relativistes, donc la lagrangienne $\mathcal{L}$ sera l'intégrale d'espace d'un invariant L, fonction des variables Q_k et de leurs dérivées premières $\dot{Q}_k$ et $\frac{\partial Q_k}{\partial x_i}$:

$$\mathcal{L} = \int L\left(Q_k, \dot{Q}_k, \frac{\partial Q_k}{\partial x_i}\right)\mathrm{d}\tau \qquad (i = 1, 2, 3). \tag{39}$$

Le principe variationnel conduit aux équations de mouvement

$$\frac{\partial L}{\partial Q_k} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\,\frac{\partial L}{\partial\left(\frac{\partial Q_k}{\partial x_i}\right)} - \frac{\partial}{\partial t}\,\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_k} = 0. \tag{40}$$

Pour passer des équations de Lagrange (40) aux équations de Hamilton il faut introduire les moments P_k conjugués aux coordonnées Q_k

$$P_k = \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\dot{Q}_k} = \frac{\partial L}{\partial\dot{Q}_k}. \tag{41}$$

Le hamiltonien est

$$\mathcal{H} = \int H\,\mathrm{d}\tau, \tag{42}$$

$$H = \sum_n P_k\dot{Q}_k - L. \tag{43}$$

([5]) M. Schönberg, *Physica*, 1938, **5**, p. 961.

Si les équations de Lagrange (40) sont du second ordre, les moments P_l contiennent les dérivées des coordonnées par rapport au temps $\dot{Q}_k$, que nous nommerons vitesses. Alors on peut exprimer les vitesses en fonction des moments et les éliminer de l'expression du hamiltonien. Si les équations (40) sont du premier ordre, les moments ne peuvent pas dépendre des vitesses et, à moins que le hamiltonien ne dépende que des cooordonnées, il ne sera possible d'éliminer les vitesses qu'en utilisant les équations de mouvement.

Les équations de mouvement peuvent être écrites sous forme hamiltonienne

$$\dot{Q}_k = \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta P_k}, \qquad \dot{P}_k = -\frac{\delta \mathcal{H}}{\delta Q_k}. \tag{44}$$

On peut généraliser les équations de Hamilton (44) en introduisant les parenthèses de Poisson

$$(U, V) = \sum_k \int \left(\frac{\delta U}{\delta Q_k} \frac{\delta V}{\delta P_k} - \frac{\partial U}{\partial P_k} \frac{\partial V}{\partial Q_k} \right) \mathrm{d}\tau. \tag{45}$$

On a

$$\left.\begin{aligned} &[Q_k(\mathbf{r}), Q_{k'}(\mathbf{r}')] = 0, \\ &[Q_k(\mathbf{r}), P_{k'}(\mathbf{r}')] = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\, \delta_{kk'}, \\ &[P_k(\mathbf{r}), P_{k'}(\mathbf{r}')] = 0. \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

L'équation de mouvement d'une grandeur quelconque U est

$$\dot{U} = (U, \mathcal{H}). \tag{47}$$

7. Le passage à la théorie quantique se fait en remplaçant la parenthèse de Poisson classique par son analogue quantique

$$(U, V) = -\frac{i}{\hbar}[U, V]. \tag{48}$$

Ainsi on obtient les règles de commutation

$$\left.\begin{aligned} &[Q_k(\mathbf{r}), Q_{k'}(\mathbf{r}')] = 0, \\ &[Q_k(\mathbf{r}), P_{k'}(\mathbf{r}')] = i\hbar\, \delta_{kk'}\, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ &[P_k(\mathbf{r}), P_{k'}(\mathbf{r}')] = 0, \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

et l'équation de mouvement

$$i\hbar \dot{U} = U\mathcal{H} - \mathcal{H}U. \tag{50}$$

Il faut observer que, dans le cas d'équations de Lagrange du premier ordre, les règles de commutation (49) sont contradictoires. En effet les moments P_l, ne contenant que les coordonnées Q_k et leurs dérivées spatiales $\frac{\partial Q_k}{\partial x_i}$, devraient commuter avec les coordonnées, puisque les coordonnées et leurs dérivées spatiales forment un système d'opérateurs commutables, comme il résulte de la première règle (49). La théorie de Heisenberg et Pauli est donc inapplicable à ce cas. On peut aisément comprendre les raisons de cette inapplicabilité. La théorie quantique des champs de Heisenberg et Pauli n'est que le passage de la mécanique quantique des systèmes discrets à un nombre fini de degrés de liberté, aux systèmes continus à un nombre infini de degrés de liberté, or la théorie classique des systèmes à un nombre fini de degrés de liberté est la mécanique classique des systèmes de points où les équations de Lagrange sont du second ordre, on doit donc s'attendre que la théorie de Heisenberg et Pauli ne soit applicable qu'aux champs dont les équations de Lagrange sont du second ordre.

L'équation de mouvement (50) appliquée aux coordonnées et aux moments doit conduire aux équations de Hamilton, en tenant compte des règles de commutation (49). On peut le vérifier facilement, parce qu'on a pour une grandeur $\mathcal{F}$

$$\mathcal{F} = \int \mathcal{F}\left(Q_k, P_k, \frac{\partial Q_k}{\partial x_i}, \frac{\partial P_k}{\partial x_i}\right) \mathrm{d}\tau, \tag{51}$$

les formules

$$[\mathcal{F}, Q_k] = \frac{\hbar}{i} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta P_k}, \qquad [P_k, \mathcal{F}] = \frac{\hbar}{i} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta Q_k}, \tag{52}$$

donc

$$\left.\begin{aligned} i\hbar \dot{Q}_k &= [Q_k, \mathcal{H}] = i\hbar \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta P_k}, \\ i\hbar \dot{P}_k &= [P_k, \mathcal{H}] = -i\hbar \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta Q_k}, \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

de Bose-Einstein, on peut construire un autre formalisme, correspondant à la statistique de Fermi-Dirac, changeant le signe dans les règles de commutation (49) :

$$\left.\begin{aligned} &Q_k(\mathbf{r})\, Q_{k'}(\mathbf{r}') + Q_{k'}(\mathbf{r}')\, Q_k(\mathbf{r}) = 0, \\ &Q_k(\mathbf{r})\, P_{k'}(\mathbf{r}') + P_{k'}(\mathbf{r}')\, Q_k(\mathbf{r}) = i\hbar\, \delta_{kk'}\, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ &P_k(\mathbf{r})\, P_{k'}(\mathbf{r}') + P_{k'}(\mathbf{r}')\, P_k(\mathbf{r}) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Évidemment on ne peut appliquer les règles (54) qu'au cas où les coordonnées et les moments ne sont pas observables. On ne peut pas développer dans ce cas une théorie analogue à celle de Heisenberg et Pauli, parce que le cas limite classique d'un champ avec statistique de Fermi-Dirac n'est pas un champ, mais un système de corpuscules et pour cela on n'a pas de critérium pour savoir *a priori* à quels cas on peut appliquer les règles (54). On peut encore observer que des règles de commutation (54) et de l'équation de mouvement (50), on ne peut pas déduire, en général, les équations de Hamilton, parce qu'il n'y a pas, pour la statistique de Fermi-Dirac, des formules analogues à (52). On voit donc que la statistique de Fermi-Dirac est seulement compatible avec des équations de mouvement telles qu'il y ait équivalence entre (50) et (54).

9. Nous pouvons maintenant envisager le problème du passage des règles de commutation entre les grandeurs d'un champ, d'un même instant, aux règles relativistes. Considérons d'abord le cas d'équations de mouvement linéaires et homogènes. Les

deux statistiques peuvent être traitées de la même façon.

Si les équations de mouvement sont du premier ordre, la règle de commutation, entre les Q correspondant au même temps, est de la forme

$$[Q_k(\mathbf{r}, t), Q_{k'}(\mathbf{r}', t)] = (\mathbf{r}k \mid A \mid \mathbf{r}'k'). \qquad (55)$$

On ne peut donner explicitement la forme générale de la fonction $(\mathbf{r}k \mid A \mid \mathbf{r}'k')$. Le problème se réduit à démontrer l'existence d'une fonction $(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')$ telle que

$$[Q_k(\mathbf{r}, t), Q_{k'}(\mathbf{r}', t')] = (\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k') \qquad (56)$$

et de déterminer cette fonction. L'existence de B peut être établie développant $Q_{k'}(\mathbf{r}'t')$ en série de Taylor et remarquant que les coordonnées et leurs dérivées par rapport au temps, d'un ordre quelconque, ont des règles de commutation qui résultent de (55) et des équations de mouvement. Pour déterminer B il suffit d'observer que les fonctions

$$U_k = (\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')$$

forment un système de solutions des équations du mouvement et qu'on a

$$(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'tk') = (\mathbf{r}k \mid A \mid \mathbf{r}'k') \qquad (57)$$

comme il résulte de la comparaison de (55) et (56).

Le cas des équations de mouvement du second ordre, linéaires et homogènes, est susceptible d'une discussion plus explicite, les règles de commutation entre les grandeurs du champ, prises au même instant, étant données par la théorie de Heisenberg et Pauli. Nous devons déterminer une fonction $(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k')$, telle qu'on ait

$$[Q_k(\mathbf{r}, t), Q_{k'}(\mathbf{r}', t')] = (\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k'). \qquad (58)$$

L'existence de C résulte de considérations semblables à celles qui furent développées pour le cas des équations de mouvement du premier ordre. De la comparaison de (58) avec la première des règles (49), on déduit

$$(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'tk') = 0. \qquad (59)$$

Pour déterminer complètement C il suffit de déterminer la forme de $\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k')$ pour $t = t'$. En dérivant les deux membres de (58) par rapport à t et faisant $t = t'$ il résulte

$$[\dot{Q}_k(\mathbf{r}, t), Q_{k'}(\mathbf{r}', t)] = \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'tk')_{t=t'}, \qquad (60)$$

donc pour déterminer $\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k')_{t=t'}$ il suffit de connaître les règles de commutation entre les coordonnées et les vitesses, au même temps. On peut obtenir cette règle en exprimant les vitesses en fonction des moments et en appliquant les formules (49). Pour faire le calcul explicitement on supposera que le système de coordonnées a été choisi de telle manière que le moment P_k ne dépende que de la vitesse $\dot{Q}_k$

$$P_k = \sum_l c_{kl} Q_l + \sum_l \sum_i c_{kli} \frac{\partial Q_l}{\partial x_i} + d_k \dot{Q}_k, \qquad (61)$$

c_{kl}, c_{kli} et d_k sont des nombres c qui peuvent dépendre de $\mathbf{r}$ et t. Si l'on remplace dans la seconde formule (49), P_k par son expression (61), on obtient,

$$[Q_k(\mathbf{r}), P_{k'}(\mathbf{r}')] = d_{k'}[Q_k(\mathbf{r}), \dot{Q}_{k'}(\mathbf{r}')], \qquad (62)$$

donc

$$[Q_k(\mathbf{r}), \dot{Q}_{k'}(\mathbf{r}')] = i\hbar\, d_k^{-1}\, \delta_{kk'}\, \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \qquad (63)$$

et

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k')_{t=t'} = i\hbar\, d_k^{-1}\, \delta_{kk'}\, \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \qquad (64)$$

10. Les considérations du paragraphe précédent peuvent être étendues au cas des équations de Lagrange linéaires, mais non homogènes. Pour le cas de la statistique de Bose-Einstein on a le théorème suivant : Les règles relativistes de commutation sont indépendantes des caractères de non-homogénéité des équations de mouvement, si les règles de commutation entre les mêmes grandeurs au même temps le sont.

Les équations homogènes sont de la forme

$$G_l(Q_k) = 0 \qquad (65)$$

et les équations non homogènes correspondantes sont

$$G_l(Q_k) = K_l, \qquad (66)$$

les K_l étant des fonctions connues, indépendantes des variables du champ. La règle relativiste de commutation correspondante au cas de l'équation (66) est

$$[Q_k(\mathbf{r}, t), Q_{k'}(\mathbf{r}', t')] = (\mathbf{r}tk \mid D \mid \mathbf{r}'t'k'). \qquad (67)$$

On a

$$\left.\begin{aligned} \left[G_l\big(Q_k(\mathbf{r}, t)\big), Q_{k'}(\mathbf{r}', t')\right] &= G_l\big((\mathbf{r}tk \mid D \mid \mathbf{r}'t'k')\big), \\ [K_l(\mathbf{r}, t), Q_{k'}(\mathbf{r}', t')] &= G_l\big((\mathbf{r}tk \mid D \mid \mathbf{r}'t'k')\big); \end{aligned}\right\} \qquad (68)$$

mais, K_l étant un nombre c, commute avec les variables du champ

$$[K_l(\mathbf{r}, t), Q_{k'}(\mathbf{r}', t')] = 0; \qquad (69)$$

donc

$$G_l\big((\mathbf{r}tk \mid D \mid \mathbf{r}'t'k')\big) = 0. \qquad (70)$$

L'équation (70) montre que les $U'_k = (\mathbf{r}tk \mid D \mid \mathbf{r}'t'k')$, comme les $U_k = (\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k')$, forment un système de solutions des équations homogènes (65). Si les règles de commutation entre les grandeurs du champ, correspondant au même temps, ne dépendent pas des K_l, les U_k et U'_k sont deux systèmes de solutions d'un système d'équations différentielles avec les mêmes valeurs initiales et elles seront donc identiques, ce qui démontre le théorème. Dans le cas des équations du second ordre, où l'on peut appliquer les formules de Heisenberg et Pauli, le théorème montre que les

règles relativistes de commutation ne dépendent pas des non-homogénéités, les règles de Heisenberg et Pauli n'en dépendant pas.

Pour la statistique de Fermi-Dirac il y a un autre théorème ([6]) : la non-homogénéité des équations linéaires de mouvement est incompatible avec la statistique de Fermi-Dirac.

En effet, la règle relativiste de commutation pour l'équation non homogène est de la forme

$$Q_k(\mathbf{r}, t)Q_{k'}(\mathbf{r}', t') + Q_{k'}(\mathbf{r}', t')Q_k(\mathbf{r}, t) = (\mathbf{r}tk \,|\, R \,|\, \mathbf{r}'t'k'), \tag{71}$$

d'où l'on déduit que

$$K_l(\mathbf{r}, t)Q_{k'}(\mathbf{r}', t') + Q_{k'}(\mathbf{r}', t'Q_k)(\mathbf{r}, t) = G_l(\mathbf{r}tk \,|\, R \,|\, \mathbf{r}'t'k'); \tag{72}$$

le second membre de l'équation ne dépendant pas des Q, le premier non plus ne doit pas en dépendre, donc

$$K_l = 0. \tag{73}$$

Les développements précédents se rattachent à une question fondamentale pour la théorie des règles relativistes de commutation, c'est-à-dire à la question de savoir si ces règles contiennent déjà les équations de mouvement des grandeurs du champ. La réponse diffère selon les statistiques. Pour la statistique de Fermi-Dirac il résulte de ce qui précède que les équations de mouvement sont complètement déterminées par les règles relativistes de commutation. Pour la statistique de Bose-Einstein le cas est plus complexe. Si les règles de commutation entre les grandeurs, au même instant, sont indépendantes de la non-homogénéité des équations de mouvement, alors on peut voir que les règles relativistes ne déterminent les équations de mouvement qu'à cette non-homogénéité près. En effet, supposons que les équations de mouvement sont les équations (66), alors on a

$$\left[G_l\big(Q_k(\mathbf{r}, t)\big),\; Q_{k'}(\mathbf{r}', t')\right] = 0, \tag{74}$$

donc $G_l\,(Q_k)$ commute avec toutes les grandeurs du champ et par suite se réduit à un nombre c

$$G_l\big(Q_k(\mathbf{r}, t)\big) = H_l, \tag{75}$$

mais on ne peut pas affirmer que H est identique à K_l.

11. La possibilité d'effectuer l'intégration des équations de mouvement au moyen des fonctions singulières qui interviennent dans les règles relativistes de commutation, possibilité qui a été établie pour des cas particuliers dans la première partie, peut être largement étendue. On discutera seulement les équations homogènes. L'intégration des équations non homogènes se rattache aux fonctions de Green qui seront discutées au paragraphe suivant.

([6]) Cette proposition peut être établie sans la hyperquantification : M. Schönberg, *Annals da Academia Brasileira de Sciencias*, vol. XI, p. 265, 1939.

Pour le cas des équations du premier ordre on considérera seulement des champs pour lesquels la fonction $(\mathbf{r}k \,|\, A \,|\, \mathbf{r}'k')$ de la formule (55) se réduit à $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\,\delta_{kk'}$, alors on a pour une solution arbitraire des équations de mouvement

$$f(\mathbf{r}tk) = \int (\mathbf{r}tk \,|\, B \,|\, \mathbf{r}'t'k')\, f(\mathbf{r}'t'k')\, d\mathbf{r}', \tag{76}$$

formule identique à celle établie pour l'équation de Dirac et qui se démontre de la même façon.

Le cas des équations du second ordre est un peu plus difficile. Il faut généraliser la formule établie pour l'équation de d'Alembert. On peut écrire les équations de mouvement sous la forme

$$G_l(Q_k) = \ddot{Q}_l + \sum_{ki} a_{lki} \frac{\partial \dot{Q}_k}{\partial x_i} + \sum_k a_{lk} \dot{Q}_k + L_l = 0, \tag{77}$$

où les L_l ne contiennent pas de dérivées par rapport au temps. On a, pour un système de solutions de (77),

$$\begin{aligned} g_k(\mathbf{r}, t) = {} & \sum_{k'} \int \Bigg[\frac{\partial}{\partial t} V(\mathbf{r}tk; \mathbf{r}'t'k') \\ & + \sum_{li} a_{kli} \frac{\partial}{\partial x_i} V(\mathbf{r}tl; \mathbf{r}'t'k') \\ & + \sum_{l} a_{kl} V(\mathbf{r}tl; \mathbf{r}'t'l') \Bigg] g_{k'}(\mathbf{r}'t')\, d\mathbf{r} \\ & + \sum_{k'} \int V(\mathbf{r}tk; \mathbf{r}'t'k') \frac{\partial}{\partial t'} g_{k'}(\mathbf{r}'t')\, d\mathbf{r}', \end{aligned} \tag{78}$$

$V(\mathbf{r}tk;\, \mathbf{r}'t'k')$ est la solution de (77) définie par les conditions initiales

$$\left.\begin{aligned} & V(\mathbf{r}tk; \mathbf{r}'t'k')_{t=t'} = 0, \\ & \frac{\partial}{\partial t} V(\mathbf{r}tk; \mathbf{r}'t'k')_{t=t'} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\,\delta_{kk'}; \end{aligned}\right\} \tag{79}$$

$$V(\mathbf{r}tk; \mathbf{r}'t'k') = -\frac{i}{\hbar} (\mathbf{r}tk \,|\, C \,|\, \mathbf{r}'t'k')\, d_{k'}(\mathbf{r}', t'). \tag{80}$$

Pour vérifier (78) il suffit de remarquer que les deux membres sont des solutions de (77) qui ont la même valeur pour $t = t'$ et dont les dérivées par rapport au temps coïncident pour $t = t'$, ce qui résulte de ce que V étant une solution de (77), on a

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2}{\partial t^2} V(\mathbf{r}tl; \mathbf{r}'t'k') \\ & \quad + \sum_{ki} a_{lki} \frac{\partial^2}{\partial t\, \partial x_i} V(\mathbf{r}tk; \mathbf{r}'t'k') \\ & \quad + \sum_k a_{lk} \frac{\partial}{\partial t} V(\mathbf{r}tk; \mathbf{r}'t'k') = -L_l(V) = 0. \end{aligned}$$

Il suffirait de reprendre les raisonnements de la première partie pour passer directement des règles de commutation entre les grandeurs du champ du même instant aux règles relativistes au moyen des formules (76) et (78).

12. Les fonctions $(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')$ et $(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k')$ sont rattachées aux fonctions de Green des respectives équations différentielles.

On peut écrire les équations du premier ordre sous la forme

$$\dot{Q} - H\dot{Q} = 0. \tag{81}$$

Les fonctions de Green de (81) sont les solutions de l'équation

$$\dot{W} - HW = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\delta(t-t'). \tag{82}$$

Si $(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')\,\delta_{kk'} = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\delta_{kk'}$, on peut former avec $(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')$ la fonction de Green qui s'annule pour $t = t'$

$$W' = \Phi(t-t')\,(\mathbf{r}t \mid B \mid \mathbf{r}'t') \tag{83}$$

pour le vérifier, il suffit de substituer W' dans le premier membre de (82) :

$$\begin{aligned} \dot{W}' - HW' &= \Phi(t-t')\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathrm{H}\right)(\mathbf{r}t \mid B \mid \mathbf{r}'t') \\ &\quad + \delta(t-t')\,(\mathbf{r}t \mid B \mid \mathbf{r}'t') \\ &= \delta(t-t')(\mathbf{r}t \mid B \mid \mathbf{r}'t') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\delta(t-t'). \end{aligned} \tag{84}$$

On a, pour la fonction δ de Dirac, la formule

$$\delta(t-t')\,f(t) = \delta(t-t')\,f(t'), \tag{85}$$

donc W' est une solution de (82).

Les équations du second ordre (77) ont comme fonctions de Green les solutions de

$$G_l(W_{kk'}) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\delta(t-t')\,\delta_{lk'}. \tag{86}$$

La fonction de Green qui s'annule, ainsi que sa dérivée par rapport au temps, pour $t = t'$ est

$$W' = \Phi(t-t')\,(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k'). \tag{87}$$

En effet, remplaçant, dans le premier membre de (86), W' par son expression (87), on obtient

$$\begin{aligned} G_l(W') &= \Phi(t-t')\,G_l\big((\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k')\big) \\ &\quad + 2\delta(t-t')\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k') \\ &\quad + \delta'(t-t')\,(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k') \\ &\quad + \delta(t-t')\sum_{ki} a_{lki}\frac{\partial}{\partial x_i}(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k') \\ &\quad + \delta(t-t')\sum_{k} a_{lk}(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k') \\ &= 2\delta(t-t')\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k')_{t=t'} \\ &\quad + \delta'(t-t')\,(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'tl) \\ &\quad + \delta(t-t')\sum_{ki} a_{lki}\frac{\partial}{\partial x_i}(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'tk) \\ &\quad + \delta(t-t')\sum_{k} a_{lk}(\mathbf{r}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k') \\ &= 2\delta(t-t')\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}tl \mid C \mid \mathbf{r}'t'k') + \delta'(t-t')\left(\overset{\rightarrow}{\mathbf{r}}tk \mid C \mid \mathbf{r}'t'k'\right) \\ &= 2\delta(t-t')\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\delta_{kk'}, \end{aligned} \tag{88}$$

13. Les résultats généraux obtenus seront maintenant appliqués à quelques cas particuliers. Jordan et Pauli ont donné les règles relativistes de commutation des composantes du champ électromagnétique dans le vide

$$\left.\begin{aligned} &[E_i(\mathbf{r}, t), E_{i'}(\mathbf{r}', t')] \\ &\quad = [H_i(\mathbf{r}, t), H_{i'}(\mathbf{r}', t')] \\ &\quad = i\hbar\left(\frac{\partial^2}{\partial t\,\partial t'}\delta_{ii'} - \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_{i'}'}\right)\Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') \\ &[E_i(\mathbf{r}, t), H_i(\mathbf{r}', t')] = 0, \\ &[E_i(\mathbf{r}, t), H_{i'}(\mathbf{r}', t')] = i\hbar\frac{\partial^2}{\partial x_{i''}\partial t}\Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t'); \\ &\quad (i, i', i'') \text{ permutation paire de } (1, 2, 3). \end{aligned}\right\} \tag{89}$$

Les règles (89) résultent immédiatement des règles (6) pour les potentiels. Il est cependant intéressant de les étudier directement, en connection avec les équations de Maxwell. Ces équations étant du premier ordre, on aura un autre exemple de champ aux équations de mouvement du premier ordre. Le champ sera représenté sous la forme de matrice à une colonne

$$\psi = \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \\ \psi_5 \\ \psi_6 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E^2 \\ H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{vmatrix}. \tag{90}$$

Avec la représentation (90) les équations de Maxwell ont la forme

$$\dot{\psi} + K\psi = 0, \tag{91}$$

$$K = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_3 & -d_2 \\ 0 & 0 & 0 & -d_3 & 0 & d_1 \\ 0 & 0 & 0 & d_2 & -d_1 & 0 \\ 0 & -d_3 & d_2 & 0 & 0 & 0 \\ d_3 & 0 & -d_1 & 0 & 0 & 0 \\ -d_2 & d_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \tag{92}$$

$$d_0 = \frac{\partial}{\partial t}, \qquad d_1 = \frac{\partial}{\partial x}, \qquad d_2 = \frac{\partial}{\partial y}, \qquad d_3 = \frac{\partial}{\partial z}. \tag{93}$$

Les règles de commutation entre les composantes du champ, prises au même instant, sont

$$\left.\begin{aligned} &[E_i(\mathbf{r}, t), E_{i'}(\mathbf{r}', t)] = H_i(\mathbf{r}, t), H_{i'}(\mathbf{r}', t)] = 0, \\ &[E_i(\mathbf{r}, t), H_i(\mathbf{r}', t)] = 0, \\ &[E_i(\mathbf{r}, t), H_{i'}(\mathbf{r}', t)] = 4\pi\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_{i''}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \end{aligned}\right\} \tag{94}$$

On a ainsi un exemple d'un cas où

$$(\mathbf{r}k \mid \mathrm{A} \mid \mathbf{r}'k') \neq \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\delta_{kk'}.$$

Il faut former la fonction

$$(\mathbf{r}tk \mid \mathrm{B} \mid \mathbf{r}'t'k'),$$

pour cela considérons la matrice symbolique M

$$M=|M_{ik}|=\left|\begin{matrix} d_1^2 & d_1d_2 & d_1d_3 & 0 & +d_0d_3 & -d_0d_2 \\ d_2d_1 & d_2^2 & d_2d_3 & -d_0d_3 & 0 & +d_0d_1 \\ d_3d_1 & d_3d_2 & d_3^2 & +d_0d_2 & -d_0d_1 & 0 \\ 0 & -d_0d_3 & +d_0d_2 & d_1^2 & d_1d_2 & d_1d_2 \\ +d_0d_3 & 0 & -d_0d_1 & d_2d_1 & d_2^2 & d_2d_3 \\ -d_0d_2 & +d_0d_1 & 0 & d_3d_1 & d_3d_2 & d_3^2 \end{matrix}\right| + d_0^2 . 1 \quad (95)$$

On voit que les éléments de M sont les combinaisons de dérivées appliquées à la fonction dans les règles de commutation (89). B peut être formée au moyen de M

$$(\mathbf{r}t \mid B \mid \mathbf{r}'t') = \frac{\hbar}{i} M \Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t'). \quad (96)$$

Il est facile de vérifier que B remplit les conditions initiales résultant des règles de commutation (94). Pour démontrer que $(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')$ est une solution des équations de Maxwell, il faut tenir compte de l'identité

$$(d_0 + K) M = - d_0 \Box, \quad (97)$$

$$(d_0 + KR)(\mathbf{r}t \mid B \mid \mathbf{r}'t') = i\hbar\, d_0 \Box \Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') = 0. \quad (98)$$

On peut observer, en passant, qu'une solution ψ du système de Maxwell peut être formée avec six solutions χ_i, différentes ou non, de l'équation de d'Alembert

$$\psi = M\chi, \quad (99)$$

c'est un fait analogue à celui qu'il y a pour l'équation de Dirac de l'électron libre, où l'on peut former une solution de l'équation de Dirac avec quatre solutions, différentes ou non, de l'équation de Klein-Gordon (7).

La connaissance de $(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')$ permet de former des fonctions de Green des équations de Maxwell

$$W = \frac{1}{12\pi} M \int_{t_0}^{t} \Phi(t-t') \Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t')\, dt; \quad (100)$$

$$\left.\begin{aligned} \dot{W} + KW &= -\frac{1}{12\pi} d_0 \Box \int_{t_0}^{t} \Phi(t-t') \Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') \\ &= \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, \delta(t-t') \qquad (t_0 \text{ arbitraire}). \end{aligned}\right\} \quad (101)$$

Une autre application de la théorie générale peut être faite au champ électromagnétique, montrant que les règles de commutation relativistes (6) et (89) sont aussi applicables au cas d'un champ avec charges. En effet, il s'agit d'un cas où le premier théorème du paragraphe 10 est directement applicable, puisque les règles (1) et (94) ne dépendent pas de la nonhomogénéité introduite par le quadrivecteur de la densité de charge et courant dans les équations de Maxwell et dans les équations de d'Alembert des potentiels électromagnétiques. Les règles (6) et (89) sont donc toujours applicables.

Il est intéressant de rapprocher ce fait de celui qu'on a pour le champ électronique. Les règles relativistes de commutation d'un champ électronique sont modifiées quand on passe du cas d'électrons libres à celui d'électrons dans un champ électromagnétique. On peut le voir aisément dans le cas où le champ électromagnétique est indépendant du temps, cas où la $(\mathbf{r}tk \mid B \mid \mathbf{r}'t'k')$ peut être formée avec les fonctions propres des états stationnaires d'un électron, au moyen de la formule (21).

Je remercie M. U. Fano et M. J. Serpe pour les discussions.

(7) M. Schönberg, *Physica*, 1938, **5**, p. 553.

Manuscrit reçu le 10 avril 1939.

L'EFFET RAMAN DANS LES GAZ A LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE. III

Par J. CABANNES,
Faculté des Sciences de Paris

et A. ROUSSET,
Faculté des Sciences de Bordeaux.

7. **Résultats.** — Nous avons étudié 8 gaz usuels : 5 à molécules diatomiques (N_2, O_2, CO, NO, H_2) et 3 à molécules polyatomiques (CO_2, N_2O, NH_3). La plupart de ces gaz sont couramment vendus sous pression dans le commerce, nous n'avons préparé nous-mêmes, au laboratoire, que l'oxyde de carbone et l'oxyde azotique; le premier, par action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide formique; le second, par l'action d'une solution de sulfate ferreux sur l'acide azotique. Ces procédés sont classiques. Dans tous les cas, le gaz à étudier est d'abord recueilli dans un gazomètre à eau sous la pression atmosphérique. Il est ensuite introduit au moment voulu dans le cylindre-laboratoire préalablement vidé. Avant de pénétrer dans le cylindre, le gaz traverse des tubes desséchants (qui diffèrent suivant le gaz à dessécher) et un filtre de coton tassé.

Le tableau suivant contient l'essentiel de nos résultats quantitatifs :

Gaz.	$\Delta\nu$ (en cm^{-1}).	ρ.	ρ_0.
N_2..........	2331	0,19	–
O_2..........	1554	0,26	–
CO.........	2143	0,29	– (CO, NO)
NO.........	1876	0,30	
CO_2........	1389	0,21	– (CO_2, N_2O 1285)
N_2O........	1285	0,22	
	2223	0,38	–
NH_3........	3335	–	0,125
H_2..........	4145	–	0,048

ρ_0 désigne ici le facteur de dépolarisation relatif à la branche Q de la bande Raman de fréquence $\Delta\nu$; ρ désigne le facteur de dépolarisation mesurée pour l'ensemble des branches P, Q, R.

Nous discuterons et nous compléterons ces résultats dans les paragraphes qui vont suivre.

8. **Azote et oxygène.** — Pour obtenir les bandes Raman de l'azote et de l'oxygène, il suffit de remplir d'air le récipient et de poser une dizaine d'heures. Sur le cliché, on observe deux fois la bande 2331 cm^{-1} de l'azote (excitée par λ 4047 et 4358) et une fois la bande 1554 cm^{-1} de l'oxygène (excitée par λ 4358). Les longueurs d'onde de ces bandes sont 4468, 4851 et 4675 Å.

Nous avons fait de nombreuses mesures sur chacun des deux gaz pris à la pression atmosphérique. Nous avons obtenu : Pour l'azote

$$\Delta\nu = 2331\ cm^{-1}, \qquad \rho = \frac{i}{I} = 0{,}19.$$

Pour l'oxygène

$$\Delta\nu = 1554\ cm^{-1}, \qquad \rho = \frac{i}{I} = 0{,}26.$$

Les deux valeurs du facteur de dépolarisation diffèrent d'une quantité nettement supérieure aux erreurs d'expérience, mais toutes les deux sont voisines de 0,20. On est loin de la valeur prévue par la théorie trop simpliste que nous avons exposée au début de notre article, c'est-à-dire 0,73 pour l'azote et 0,66 pour l'oxygène. D'ailleurs, cette théorie faisait prévoir, de l'azote à l'oxygène, une variation du facteur de dépolarisation de la bande Raman en sens inverse de celle du facteur de dépolarisation de la bande Rayleigh. Or, l'expérience montre que le facteur de dépolarisation de la bande Raman, comme celui de la bande Rayleigh, augmente lorsqu'on passe de l'azote à l'oxygène.

Les propriétés optiques d'une molécule diatomique ont la symétrie d'un ellipsoïde de révolution. Soient g et g' les réfractivités principales, perpendiculaire et parallèle au plan équatorial. La dépolarisation de la bande Rayleigh a pour expression

$$\rho_1 = \frac{6\delta_1^2}{5 + 7\delta_1^2},$$

où

$$\delta_1 = \frac{g - g'}{g + 2g'}$$

représente l'anisotropie de la molécule.

La dépolarisation de la bande Raman de vibration a la même expression

$$\rho_2 = \frac{6\delta_2^2}{5 + 7\delta_2^2},$$

avec

$$\delta_2 = \frac{\dfrac{dg}{da} - \dfrac{dg'}{da}}{\dfrac{dg}{da} + 2\dfrac{dg'}{da}},$$

où a représente la distance variable des noyaux.

Si la réfractivité g ne variait pas avec la distance internucléaire, on observerait la valeur $\rho_2 = 0{,}22$ qui n'est pas très éloignée des valeurs expérimentales.

Pour justifier cette invariance de g, supposons les deux noyaux A_1 et A_2 et l'ensemble des électrons de valence E liés à trois positions d'équilibre, comme le montre la figure 11. Lorsqu'un champ électrique parallèle à A_1A_2 a déplacé les électrons E, la force élastique qui tend à les ramener à égale distance des deux noyaux ne dépend pas de la distance a tant que leur déplacement reste petit. La vibration des noyaux dans la molécule ne fait donc pas varier la réfractivité g.

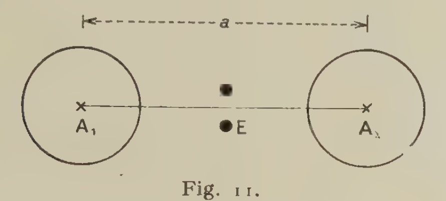


Fig. 11.

Nous reproduisons ici l'enregistrement d'un de nos clichés de l'azote, obtenu avec une pose de 24 h sur la vibration d'intensité I et une pose de 48 h sur la vibration d'intensité i (*fig.* 12).

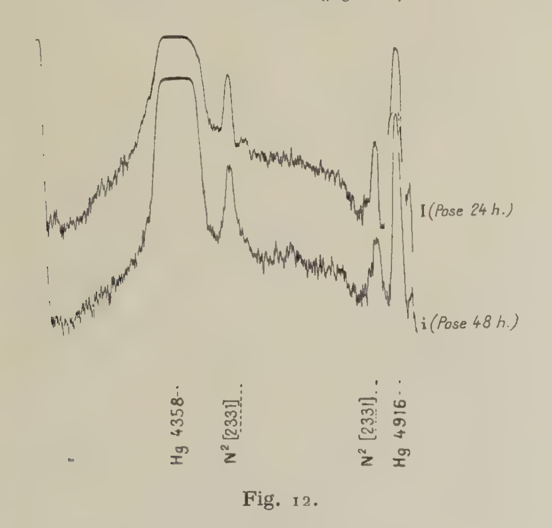


Fig. 12.

9. Oxyde de carbone. — Le gaz que nous avons préparé n'était pas rigoureusement pur. Il restait un peu d'azote caractérisé par la bande 2331. Nous avons pu ainsi constater immédiatement que la dépolarisation de la bande Raman dans l'oxyde de carbone est supérieure à celle de la bande Raman dans l'azote. Les mesures, faites sur la bande Raman de CO excitée par λ 4358, ont donné

$$\Delta\nu = 2144 \pm 2 \text{ cm}^{-1}, \qquad \rho = 0{,}29.$$

La valeur de $\Delta\nu$ coïncide avec celle qu'on tire des spectres de bande pour le niveau normal $^1\Sigma$, c'est-à-dire

$$\omega_e - 2\,\omega_e x_e = 2168{,}89 - 26{,}56 = 2142{,}33.$$

Dans le spectre Raman, Amaldi avait obtenu 2145 cm⁻¹ et Rasetti 2155 cm⁻¹.

Comme l'a remarqué Kohlrausch, une fréquence voisine de 2100 cm^{-1} indique deux atomes triplement liés. Nous pouvons donc schématiser de la manière suivante la structure électronique des atomes et de la molécule

$$2s^2 \left\{ \begin{matrix} \overline{2p_0} & & \underline{2p_0} \\ \overline{2p_-} & + & \underline{2p_-} \\ \cdots & & 2p_+^2 \end{matrix} \right\} 2s^2 \;\rightarrow\; \sigma^2 \left\{ \begin{matrix} \sigma^2 \\ \pi_-^2 \\ \pi_+^2 \end{matrix} \right\} \sigma^2$$

$$C(^3P_0) + O(^3P_2) \quad\rightarrow\quad CO(^1\Sigma).$$

Dans ce schéma, nous avons omis les électrons 1 s pour simplifier et nous avons distingué les deux directions possibles du spin par un trait soit au-dessus, soit au-dessous du symbole de l'électron. On voit immédiatement l'union des deux électrons $\overline{2\,p_0}$ et $\underline{2\,p_0}$ pour donner dans la molécule un groupe fermé σ^2 et l'union des deux électrons $\overline{2\,p_-}$ et $\underline{2\,p_-}$ pour donner le groupe π^2.

Cette structure rappelle celle de la molécule N^2 ($^1\Sigma$) obtenue à partir de deux atomes N à l'état normal (^1S)

$$2s^2 \left\{ \begin{matrix} \overline{2p_0} & & \underline{2p_0} \\ \overline{2p_-} & + & \underline{2p_-} \\ \overline{2p_+} & & \underline{2p_+} \end{matrix} \right\} 2s^2 = \sigma^2 \left\{ \begin{matrix} \sigma^2 \\ \pi_-^2 \\ \pi_+^2 \end{matrix} \right\} \sigma^2$$

$$N(^1S) + N(^1S) = N_2(^1\Sigma).$$

Les deux électrons π_+^2 de la molécule CO relient les atomes C et O comme s'ils provenaient d'un couplage entre l'électron $\overline{2\,p_+}$ d'un ion C_- et l'électron $\underline{2\,p_+}$ d'un ion O_+, les structures électroniques de ces ions étant comparables à celle de l'atome neutre normal N (^1S).

Cependant, la différence observée entre les facteurs de dépolarisation 0,19 et 0,29 dans N_2 et dans CO ne permet pas d'identifier complètement les structures de ces deux molécules. Sans doute, faut-il tenir compte de ce que les deux noyaux sont identiques dans un cas, différents dans l'autre.

Chacun sait que les bandes Raman des groupements CO dans les molécules organiques n'ont ni la même fréquence, ni la même dépolarisation que la bande de l'oxyde de carbone. Le carbone et l'oxygène doublement liés des cétones donnent $\Delta\nu = 1708$ cm^{-1}; des aldéhydes, 1715; le facteur de dépolarisation est voisin de 0,38. La simple liaison C—O de l'alcool méthylique donne $\Delta\nu = 1034$ et $\rho = 0{,}60$. Fait très remarquable : 1710 est la fréquence de vibration de la molécule CO au premier niveau excité $^3\Pi$. Les spectres de bandes donnant, en effet, pour ce niveau

$$\omega_e - 2\,\omega_e x_e = 1739{,}3 - 29 = 1710{,}3.$$

Nous pouvons aussi chercher à identifier le groupement CO de l'alcool méthylique CH_3—OH avec un des états excités de la molécule CO. Nous trouvons, pour le deuxième état excité, $^3\Sigma$, la fréquence de

vibration $\Delta\nu = 1164$. Sans changer les forces de liaison, remplaçons la masse de l'atome C par celle du groupement CH^3, la masse de l'atome O par celle de l'oxhydrile OH. La fréquence 1164 devient 1068. Elle est voisine de la fréquence 1064 du groupement CO dans l'alcool méthylique.

Nous sommes donc naturellement conduits à rapprocher la structure électronique du groupement C = O des molécules organiques de celle du niveau excité ${}^3\Pi$ de la molécule d'oxyde de carbone et la structure du groupement C—O (H) de celle du niveau excité ${}^3\Sigma$ de cette même molécule.

Ainsi, lorsque la molécule CO passe du niveau ${}^1\Sigma$ au niveau ${}^3\Pi$, le changement dans la configuration électronique peut être représenté par

$$\sigma^2 \left\{\begin{array}{c}\sigma^2\\ \pi^2_-\\ \pi^2_+\end{array}\right\} \sigma^2 \rightarrow \sigma^2 \begin{array}{c}\bar{\sigma}\quad\;\;\bar{\pi}\\ \left\{\begin{array}{c}\pi^2_-\\ \pi^2_+\end{array}\right\}\end{array} \sigma^2.$$

Il n'y a plus qu'une double liaison comme dans le groupement C = O des cétones et des aldéhydes.

Le passage au niveau ${}^3\Sigma$ peut être représenté par

$$\sigma^2 \left\{\begin{array}{c}\sigma^2\\ \pi^2_-\\ \pi^2_+\end{array}\right\} \sigma^2 \rightarrow \sigma^2 \begin{array}{c}\underline{\sigma}\quad\;\;\underline{\sigma}\\ \left\{\begin{array}{c}\pi^2_-\end{array}\right\}\\ \qquad\pi^2_+\end{array} \sigma^2.$$

Il n'y a plus qu'une simple liaison comme dans le groupement $\gt$(C—O)—H des alcools.

10. **Oxyde azotique.** — En éclairant ce gaz avec la radiation λ 4358, on obtient une bande Raman dont la fréquence est $\Delta\nu = 1876\ \text{cm}^{-1}$ et la dépolarisation $\lambda = 0{,}30$. Cette bande est observée pour la première fois. La fréquence coïncide, dans les limites de précision de nos mesures, avec la fréquence de vibration de la molécule NO à l'état normal ${}^2\Pi$ qu'on tire des spectres de bandes

$$\omega_e - 2\,\omega_e x_e = 1906{,}5 - 28{,}9 = 1877{,}6.$$

La fréquence 1876 est comprise entre celles de C = O (2144) et de C = o (1710) comme si l'on avait affaire à une liaison intermédiaire.

Bien que les structures ${}^1\Sigma$ et ${}^2\Pi$ des molécules CO et NO soient différentes, leur facteur de dépolarisation est sensiblement le même. Au contraire, la molécule N_2, qui a la même structure ${}^1\Sigma$ que la molécule CO, avait une dépolarisation nettement plus faible (*fig.* 13). Ce résultat paraît confirmer le rôle que joue l'identité des noyaux dans la diffusion de la lumière par une molécule diatomique.

Le niveau normal de la molécule NO étant double $\left({}^2\Pi^{\frac{1}{2}}\right.$ et $\left.{}^2\Pi^{\frac{3}{2}}\right)$, il fallait s'attendre à observer, de part et d'autre de la bande diffusée sans changement de fréquence

$$\left({}^2\Pi_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{3}{2}} \quad \text{et} \quad {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}\right)$$

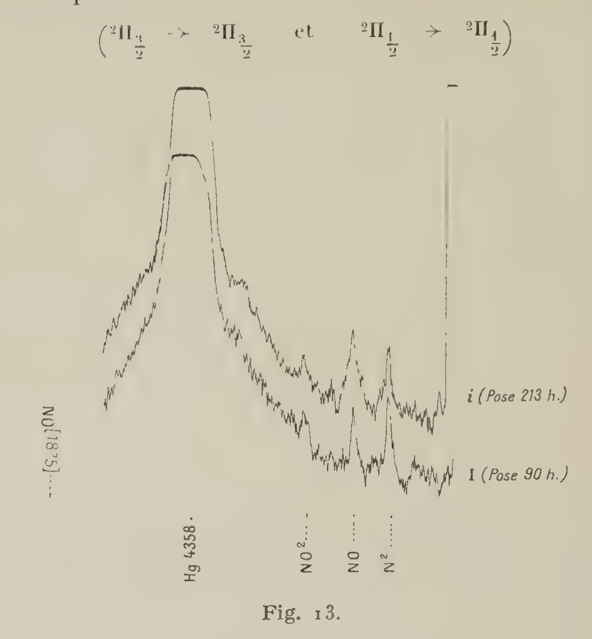


Fig. 13.

deux satellites correspondant aux transitions

$${}^2\Pi_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad {}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$$

avec

$$\Delta\nu = 121\ \text{cm}^{-1}.$$

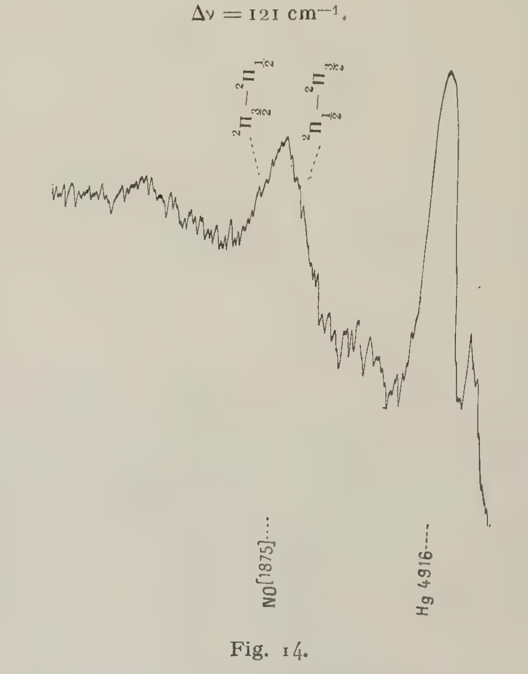


Fig. 14.

Ces raies ont été observées par Rasetti. Nous avons cherché à notre tour si, de part et d'autre de la raie Raman

$$\left[{}^2\Pi_{\frac{3}{2}}(v=0) \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}(v=1) \quad \text{et} \quad {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(v=0) \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(v=1)\right]$$

n'apparaîtraient pas les satellites

$$^2\Pi_{\frac{3}{2}}(v=0) \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(v=1) \quad \text{et} \quad {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(v=0) \rightarrow {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}(v=1)$$

correspondant à un double changement dans la vibration des noyaux et la configuration électronique. La faible dispersion de notre spectrographe ne nous a pas permis de séparer les trois composantes, mais les deux satellites sont indiquées sur les enregistrements au microphotomètre par un renflement nettement visible vers 100 cm^{-1} de part et d'autre de la raie centrale (*fig.* 14). Si l'on remplit le récipient d'un mélange d'azote et d'oxyde azotique, de manière à avoir les deux raies Raman 2133 (N_2) et 1876 (NO) l'une près de l'autre, la différence des structures saute aux yeux. Il est difficile d'évaluer avec précision la distance entre la raie centrale et les deux satellites; nous avons mesuré ± 107 cm^{-1} environ.

11. **Oxyde azoteux et gaz carbonique.** — Une molécule XY^2 peut se présenter sous les quatre formes : angulaire symétrique, linéaire symétrique, linéaire dissymétrique et angulaire dissymétrique. Les fréquences fondamentales ont les caractères suivants

Type	ν_1.	ν_2.	ν_3.
Symétrique angulaire	AP	AD	AP
Symétrique linéaire	AP	I	I
Linéaire dissymétrique	AP	AP	AD
Angulaire dissymétrique	AP	AP	AP

A, oscillation active dans la diffusion de la lumière; I, oscillation inactive; P, bande Raman polarisée; D, bande dépolarisée.

Or, nous avons observé, dans le spectre Raman de l'oxyde azoteux, deux bandes seulement, et toutes deux polarisées (*fig.* 15). Les fréquences et les facteurs de dépolarisation sont :

$$\nu_1 = 1289 \text{ cm}^{-1}, \qquad \rho_1 = 0{,}22;$$
$$\nu_2 = 2222 \qquad\qquad \rho_2 = 0{,}38.$$

Ces deux bandes ont été excitées par les radiations 4047 et 4358 Å.

On voit immédiatement que le modèle linéaire symétrique est à rejeter. D'ailleurs, l'ordre de grandeur des fréquences montre qu'il s'agit, dans les deux cas, d'oscillations de valence; la fréquence ν_3 de l'oscillation de déformation serait voisine de 600 cm^{-1}. On a donc bien affaire aux fréquences ν_1 et ν_2 et, comme les deux bandes Raman sont polarisées, le modèle angulaire symétrique doit être rejeté lui aussi. Nous avons donc une molécule dissymétrique. Pour choisir entre les deux derniers modèles, il faudrait avoir la bande ν_3 et mesurer son facteur

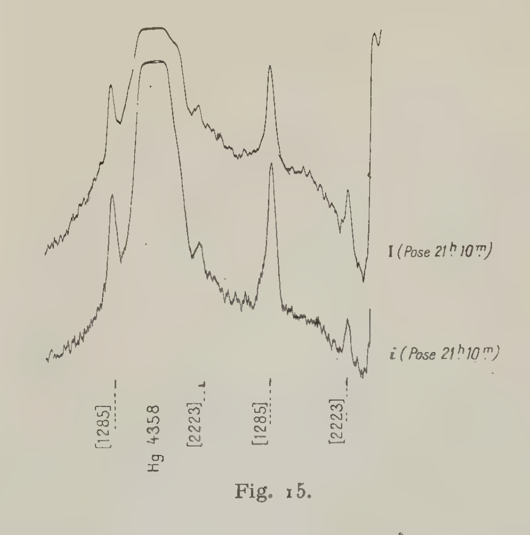


Fig. 15.

de dépolarisation. Mais si cette bande n'apparaît pas, c'est qu'elle est moins intense que les bandes

observées ν_1 et ν_2. Nous sommes ainsi conduits, par éliminations, au modèle linéaire dissymétrique où la fréquence ν_3 ne peut donner qu'une bande très faible.

Soient n_1 et n_2 les fréquences d'oscillation des systèmes diatomiques NO et NN. Les fréquences de couplage ν_1 et ν_2 dans la molécule linéaire NNO sont données par l'équation

$$\nu^4 - (n_1^2 + n_2^2)\nu^2 + n_1^2 n_2^2 \frac{M + 2m}{2(M + 2m)} = 0, \qquad (1)$$

dans laquelle M est la masse atomique de l'oxygène et m celle de l'azote. Inversement, à partir des fréquences expérimentales $\nu_1 = 1289$ et $\nu_2 = 2222$ cm^{-1} nous pouvons calculer n_1 et n_2 par l'équation

$$n^4 - (\nu_1^2 + \nu_2^2)n^2 + \nu_1^2\nu_2^2 \frac{2(M + m)}{M + 2m} = 0. \qquad (2)$$

Cette équation n'a pas de racines réelles, mais on n'est pas loin de la racine double $n_1 = n_2 = 1816$ cm^{-1}.

Parmi les fréquences de vibration de la molécule NO, la plus voisine de cette valeur est la fréquence 1877 du niveau normal X ($^2\Pi$); la fréquence de la molécule N_2 la plus voisine est la fréquence 1704 du niveau excité B ($^3\Pi$). Si nous posons, dans l'équation (1), $n_1 = 1877$ et $n_2 = 1704$ cm^{-1}, nous trouvons, pour les fréquences de la molécule N_2O, $\nu_1 = 1220$ et $\nu_2 = 2212$, ce qui n'est pas trop mauvais.

Dans la molécule normale N_2O, les atomes d'azote et d'oxygène seraient donc liés entre eux comme ils le sont dans la molécule d'oxyde azotique X ($^2\Pi$). On trouve une confirmation de ce résultat en calculant la distance entre les noyaux extrêmes de la molécule linéaire NNO à partir des distances NN et NO que donnent les spectres de bandes pour les différents niveaux énergétiques des molécules N_2 et NO. Les résultats sont contenus dans le tableau

NO. \ N_2.	X.	A.	B.
X	1,094 1,146 2,240	1,290 1,146 2,436	1,207 1,146 2,353
A	1,094 1,060 2,154	1,290 1,060 2,350	1,207 1,060 2,267
B	1,094 1,413 2,507	1,290 1,143 2,703	1,207 1,143 2,620

Or, le moment d'inertie de la molécule N_2O a été trouvé égal à $66,0 \times 10^{-40}$ c.g.s., d'où la longueur de la chaîne NNO; elle est voisine de 2,38 Å. Les deux possibilités sont N_2 (A) et NO (A) ou N_2 (B) et NO (X). D'après ce que nous savons sur les fréquences, la seconde est seule à retenir. Les distances internucléaires sont donc

$$\mathrm{N} \leftarrow 1{,}21 \rightarrow \mathrm{N} \leftarrow 1{,}15 \rightarrow \mathrm{O}.$$

Les mêmes considérations s'appliquent à l'acide azothydrique. Le spectre Raman de ce liquide a été étudié par Engler et Kohlrausch (*Z. phys. Chem.*, 1936, 34, 214). Il se compose de deux bandes, $\nu_1 = 1300$ et $\nu_2 = 2389$ cm^{-1}, qui correspondent aux bandes 1289 et 2222 cm^{-1} de la molécule N_2O. Nous en conclurons que, dans la molécule N_3H, les trois atomes d'azote sont en ligne droite et que les liaisons de l'atome central avec chacun des atomes extrêmes sont différentes. Si nous calculons les fréquences de vibration de chacun des deux groupements N-N pris isolément au moyen de l'équation (2), nous obtenons

$$n_1 = 2150 \text{ cm}^{-1} \qquad \text{et} \qquad n_2 = 1670 \text{ cm}^{-1}.$$

La première est voisine de la fréquence de vibration de la molécule normale N_2 ($^1\Sigma$) et la seconde, voisine de la fréquence de la molécule d'azote au niveau B ($^3\Pi$). La formule de l'acide azothydrique doit donc s'écrire

$$\mathrm{N{=}N{=}NH}.$$

Nous avons étudié nous-mêmes, d'autre part, une solution décinormale d'acide azothydrique dans l'eau, pensant y retrouver les fréquences précédentes. Mais les deux bandes que nous avons observées

$$\nu_1 = 1110 \text{ cm}^{-1} \qquad \text{et} \qquad \nu_2 = 2150 \text{ cm}^{-1}$$

diffèrent notablement de celles du liquide pur.

La molécule CO_2, linéaire et symétrique, peut être représentée par le schéma O = C = O. Les fréquences des trois vibrations fondamentales sont

ν_1	←○	●	○→	1336 cm^{-1}
ν_2	←○	●→	←○	2350
ν_3	↑ ○	● ↓	↑ ○	668

La vibration ν_1 est seule active dans la diffusion de la lumière. On n'observe, en effet, qu'une bande Raman. Mais cette bande est dédoublée en 1285,8-1388,4 et Fermi a expliqué quantitativement ce dédoublement par un couplage entre la vibration fondamentale ν_1 et la vibration du second ordre 2 ν_3.

La dépolarisation de la bande Raman du gaz carbonique a été successivement étudiée par Bhagavantam et par Langseth. Le premier auteur donne $\nu = 0{,}20$; le second est arrivé à observer séparément les composantes 1286 et 1389 auxquelles il attribue les intensités 0,6 et 1,0 et les dépolarisations 0,18 et 0,14. La faible dispersion de nos spectrographes ne nous a pas permis d'aller si loin. Dans notre première communication à l'Académie des Sciences, nous avions écrit $\rho = 0{,}198 \pm 0{,}010$ en indiquant que, sur nos clichés et sur leurs enregis-

trements, la raie 1286 est à la fois la plus intense et la plus dépolarisée. Ces mesures avaient été faites avec l'objectif de Rayton. Des mesures plus récentes, avec l'objectif de Cojan, ont donné $\rho = 0{,}21$. Ces deux valeurs s'accordent bien.

Une difficulté d'interprétation de nos mesures provient de la variation apparente de ρ avec la largeur de la fente du spectrographe. Si la fente était assez fine, on mesurerait uniquement le facteur de dépolarisation de la branche centrale Q dans la bande de vibration et la mesure aurait un sens précis. Mais l'éclairement de la plaque sensible est alors trop faible. Nous avons donc utilisé une fente de largeur suffisante pour mesurer la dépolarisation relative à l'ensemble des branches P, Q, R. L'enregistrement du doublet 1286-1389 avait l'allure indiquée sur la figure 16. Nous avons trouvé, au centre C de la composante la plus intense, $\rho = 0{,}21$; entre les deux composantes, ρ est voisin de 0,5.

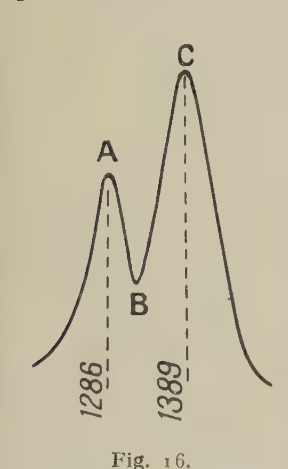


Fig. 16.

Si nous admettons que Langseth, avec un appareil plus dispersif que le nôtre, a mesuré la dépolarisation de la branche Q, nous pouvons chercher à rendre son résultat comparable au nôtre en passant par la formule

$$\rho = \frac{8\rho_0}{2 + 7\rho_0} \tag{3}$$

établie plus loin.

Si l'on fait $\rho_0 = 0{,}14$, cette formule donne $\rho = 0{,}38$. Mais Langseth a sans doute superposé à la branche Q une partie des branches P et R. Dans ces conditions, ρ est inférieur à 0,38. Inversement, si dans nos mesures, les images rectangulaires données par chacune des raies de l'ensemble P, Q, R n'avaient pas une partie commune, la valeur $\rho = 0{,}21$ serait trop faible. Mais, en tout cas, ρ est certainement compris entre 0,2 et 0,4. Le résultat permet déjà d'infirmer la théorie élémentaire qui donnait 0,51. Mais nous pensons que la dépolarisation de l'ensemble des branches P, Q, R de la bande 1389 est très voisine de la valeur $\rho = 0{,}21$ que nous avons obtenue. Quant à la dépolarisation de la composante 1286, il nous a été impossible de la mesurer, mais nos clichés les plus récents montrent que cette bande est moins polarisée que la bande 1389, comme l'avait vu Langseth et contrairement à nos premières observations.

12. **Hydrogène.** — L'objectif de Rayton donne en 10 min les quatre raies les plus intenses du spectre de l'hydrogène, c'est-à-dire la raie de rotation $\Delta\nu = 587$ cm^{-1} de l'orthohydrogène, excitée par λλ 4047 et 4358; la raie de rotation $\Delta\nu = 354$ cm^{-1} du parahydrogène excitée par λ 4047 et la raie de vibration $\Delta\nu = 4156$ cm^{-1} excitée par λ 3650. L'objectif Cojan, moins lumineux, a exigé des poses plus longues, mais les images sont meilleures. Nous reproduisons ici un des spectres de l'hydrogène obtenu avec cet objectif (*fig.* 17) : sur le cliché original, la distance entre les raies 4078 et 4916 Å est inférieure à 3 mm. Les mesures de dépolarisation ont exigé des temps de pose allant de 6 à 24 h.

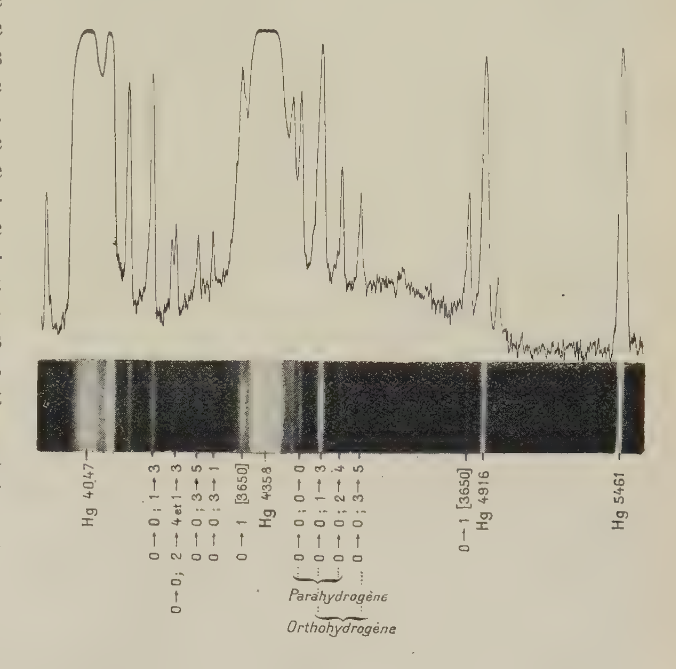


Fig. 17.

Nous avons pu observer et étudier les raies suivantes :

			Excitation (en Å).
(v, 0 → 0)	(J, 3 → 1)	$\Delta\nu = 587$ cm^{-1}	4358
	(J, 0 → 2)	354	4047-4358
	(J, 1 → 3)	587	4047-4078-4358
	(J, 2 → 4)	814	4047-4358
	(J, 3 → 5)	1035	4047-4358
(v, 0 → 1)	(J, 1 → 1)	4156	3650-4057

Sans chercher à mesurer de nouveau les fréquences de ces raies qui avaient été déjà déterminées avec soin par Rasetti, nous nous sommes bornés à l'étude du facteur de dépolarisation. Les raies de rotation sont dépolarisées ($\rho = 0{,}86$). La branche Q de la bande de vibration est fortement polarisée; nous avons trouvé $\rho = 0{,}048$. Pour rendre ce résultat comparable aux autres, il faut passer à la dépolarisation ρ de l'ensemble des branches P, Q, R de la

bande de vibration. Ces dépolarisations sont liées par la formule

$$\rho = \frac{8\rho_0}{2+7\rho_0}, \qquad (3)$$

que l'on tire facilement, dans le cas des molécules diatomiques, de la théorie proposée autrefois par l'un de nous en collaboration avec Y. Rocard.

Soit une molécule diatomique dont les noyaux oscillent l'un par rapport à l'autre avec la fréquence n_2; supposons que la molécule tourne en outre autour d'un axe perpendiculaire à la ligne des noyaux avec la fréquence n_1. Désignons par n, le nombre de molécules par centimètre cube, par δ l'anisotropie optique de la molécule, par $\left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2$ le carré moyen de la variation de la distance internucléaire r, par N et λ la fréquence et la longueur d'onde de la radiation incidente. Posons enfin

$$\frac{\pi^2}{40\, n\, \lambda^4}(\mu^2-1)^2\left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2 = A.$$

Dans la bande Raman de vibration, les intensités lumineuses I et i sont données par le tableau suivant :

Branche Q :

$$I'_Q = \left(1-\frac{n_2}{N}\right)^4 A\,\tau^2\delta^4, \qquad i'_Q = 0;$$

$$I''_Q = \left(1-\frac{n_2}{N}\right)^4 A\,2\sigma^2\delta^2, \qquad i''_Q = \frac{6}{7}I''_Q.$$

Branche P :

$$I_P = \left(1-\frac{n_2+2n_1}{N}\right)^4 A\,3\sigma^2\delta^2, \qquad i_P = \frac{6}{7}I_P.$$

Branche R :

$$I_R = \left(1-\frac{n_2-2n_1}{N}\right)^4 A\,3\sigma^2\delta^2, \qquad i_R = \frac{6}{7}I_R$$

(σ et τ sont deux coefficients qui dépendent de la structure de la molécule).

$$\rho = \frac{\frac{6}{7}(I''_Q+I_P+I_R)}{I'_Q+I''_Q+I_P+I_R}, \qquad \rho_0 = \frac{\frac{6}{7}I''_Q}{I'_Q+I''_Q},$$

d'où la formule (3).

Le facteur de dépolarisation de la bande de vibration de la molécule H_2 est donc $\rho = 0,16$.

13. **Ammoniac**. — Ce gaz nous a donné un résultat inattendu. On sait que le modèle pyramidal, admis pour la molécule NH_3, ne peut émettre que deux raies Raman au voisinage de 3300 cm^{-1}, l'une polarisée, l'autre dépolarisée. Or, nous avons observé dans l'ammoniac gazeux, non seulement la forte raie polarisée 3335 et la raie dépolarisée 3520, mais encore la faible raie 3219 observée en 3210 dans l'ammoniac liquéfié et en 3237 dans la solution aqueuse.

Voici le tableau comparatif des mesures faites dans notre laboratoire, sur le gaz et la solution aqueuse, avec les résultats obtenus par Daure, Kastler et Berry sur l'ammoniac liquéfié et ceux de Sutherland sur le solide à — 190° C. Aux raies de l'ammoniac liquide que nous donnons dans ce tableau, il faut ajouter la faible raie 3460 cm^{-1} découverte par Costeanu.

		Gaz.		
$\Delta\nu$......	3219	3335	–	3520
$I+i$...	Faible, étroite.	Forte, étroite.	–	Moyenne, diffuse.
$\rho = \frac{i}{I}$...	Polar. (?).	0,34	–	Dépolar.
		Solution aqueuse.		
$\Delta\nu$......	3227	3312	3406	3509
$I+i$...	0,68	1,00	0,60	0,40
$\rho = \frac{i}{I}$...	0,20	0,25	0,80	0,40
		Liquide pur.		
$\Delta\nu$......	3210	3300	3380	–
ρ.......	0,20	0,20	0,33	–
		Solide.		
$\Delta\nu$......	3203	–	3369	–
$I+i$...	Faible.	–	Forte.	–

Dans la solution aqueuse, la mesure de la dépolarisation de la raie 3509 cm^{-1} (excitée par λ 4047) est peut-être faussée par le voisinage de la raie polarisée 3312 cm^{-1} (excitée par λ 4078). Il se peut que la raie 3509 soit dépolarisée.

Dans le gaz, nous avons mesuré, pour la raie 3335, le facteur de dépolarisation $\rho_0 = 0,125$ (moyenne entre la valeur 0,103 observée sur la raie excitée par λ 3650 et la valeur 0,146 observée sur la raie excitée par λ 4047). D'ailleurs, étant donnée la grande dispersion des raies de rotation dans une molécule à faible moment d'inertie comme NH_3, nous avons admis que le facteur mesuré ρ_0 était relatif à la seule branche Q. Pour rendre tous nos résultats comparables, nous devons passer de la dépolarisation ρ_0 à la dépolarisation ρ relative à l'ensemble des branches P, Q, R de la bande Raman, par la formule (3). Cette formule était rigoureuse dans le cas de l'hydrogène; nous admettrons qu'on peut l'appliquer sans erreur notable à la molécule polyatomique à axe ternaire NH_3. La valeur de ρ ainsi calculée est 0,34.

REVISION DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION DE L'OZONE DANS LA RÉGION 3416-3130 Å (¹)

Par D. BARBIER et D. CHALONGE.

Sommaire. — Dans le domaine considéré, la densité optique de l'ozone est bien proportionnelle à la quantité de gaz traversée par le rayonnement. Les valeurs des coefficients d'absorption de l'ozone données par Ny et Choong sont trouvées très satisfaisantes, à l'exception de celle relative au maximum d'absorption 3200 Å.

Introduction. — Dans une précédente publication [1], nous avons publié les déterminations de la température moyenne de l'ozone stratosphérique, effectuées, au cours de trois nuits différentes, à partir de spectres stellaires. Les températures trouvées sont de l'ordre de — 80° C et paraissent assez improbables, ainsi que A. et E. Vassy l'ont indiqué [2]. Les spectres que nous avons utilisés ont été obtenus dans des conditions très favorables à la bonne détermination de la température de l'ozone (transparence atmosphérique excellente, bonne distance zénithale de l'étoile servant de source) et ils sont satisfaisants du point de vue spectrophotométrique (noircissement convenable, absence totale de voile).

La méthode employée pour la gradation des plaques est celle dont nous nous servons depuis plusieurs années pour des études astrophysiques : elle a fait l'objet de nombreux contrôles par des méthodes diverses [3], [4], en particulier par comparaison avec les procédés utilisés par Kienle [5] et Déjardin [6]. En outre, la méthode différentielle de calcul que nous employons pour le dépouillement des spectres [7] permet d'utiliser au mieux les observations. Il nous paraît très improbable que la faible valeur obtenue pour la température de l'ozone atmosphérique provienne d'erreurs dans nos mesures stellaires : c'est pourquoi nous avons entrepris de déterminer avec soin avec quelle précision sont connues les données qui interviennent dans les calculs et résultent des mesures de laboratoire.

Dans le travail présenté ici, nous n'avons envisagé que la détermination, à la température ordinaire, des coefficients d'absorption de l'ozone : nous nous sommes posé la question de savoir si ces coefficients avaient une signification définie en recherchant si la densité optique est bien proportionnelle à l'épaisseur réduite de l'ozone (épaisseur d'ozone pur sous 760 mm et à 20° C) et dans ce cas, de vérifier les valeurs des coefficients données par Ny et Choong [8]. On sait en effet que, lorsque des bandes d'absorption d'une substance absorbante présentent une structure plus fine que celle que permet de résoudre le spectrographe employé, il peut arriver que cette proportionnalité entre la densité optique et l'épaisseur de la substance n'existe pas, ou, en d'autres termes, qu'on ne puisse définir un coefficient d'absorption. Cela arrive quelquefois, en particulier dans l'infrarouge, la résolution des spectrographes thermoélectriques étant généralement faible dans cette région. Les bandes de l'ozone qui n'ont pas été nettement résolues pourraient donner naissance à un tel effet (²). Il semble que, jusqu'ici, aucune recherche systématique n'ait été entreprise en vue de le mettre en évidence, car son influence, ainsi qu'on l'a constaté empiriquement, n'aurait sans doute pas été très grande sur les déterminations de l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique. Mais, l'effet de température se traduisant par des variations très faibles, en valeur absolue, des coefficients d'absorption, il est évidemment très important de mesurer ces coefficients de façon très précise, si toutefois ils ont un sens.

Nous n'avons effectué aucun dosage chimique au cours de cette étude : pour obtenir les valeurs des épaisseurs d'ozone utilisées dans les mesures, nous avons fait appel à la méthode graphique que nous avons plusieurs fois décrite (³), supposant que les coefficients d'absorption donnés par Ny et Choong sont corrects *en moyenne* et que leurs valeurs individuelles ne sont pas sujettes à des erreurs trop grandes; cette hypothèse a été légitimée par la suite par la redétermination des coefficients à partir de nos mesures.

Méthode et appareillage. — La figure 1 représente le schéma du montage. Le rayonnement continu d'un tube à hydrogène T (⁴) était concentré

(¹) Le présent article ne constitue nullement une réponse aux critiques faites par M. Vassy à la méthode de calcul que nous avons décrite pour l'évaluation de la température de l'ozone atmosphérique (*J. de Physique*, 1939, 10, p. 113). Il nous semble inutile de prolonger plus longtemps une discussion sur un sujet aussi secondaire et nous considérons cette polémique comme close par les « Remarques complémentaires » (*J. de Physique*, 1939, 10, p. 324,) dans lesquelles nous avons développé, aussi clairement que nous le pouvions, les arguments montrant les avantages du procédé de calcul employé par nous.

(²) Au cours d'une étude qui n'a fait l'objet d'aucune publication, Mme Lefebvre pense avoir observé une amorce de structure de rotation.

(³) Voir, en particulier [7], p. 115.

(⁴) Tube Gallois à puissance moyenne.

sur la fente d'un spectrographe Hilger S à optique de quartz (spectrographe modèle E 497, donnant une dispersion de 15 Å par millimètre vers 3200 Å) à l'aide d'un ensemble de deux lentilles de quartz identiques L_1, L_2 de 30 cm de distance focale moyenne placées, l'une L_1 à 30 cm du milieu du capillaire du tube à hydrogène, l'autre L_2 à 30 cm de la fente du spectrographe. Dans l'intervalle situé entre les deux lentilles, où les rayons sont sensiblement parallèles, on plaçait un tube d'absorption fermé par des fenêtres de quartz et contenant l'oxygène ozonisé. Ce tube était, soit le tube A (*fig.* 1 *a*), soit le tube B (*fig.* 1 *b*), construits, l'un et

Fig. 1.

l'autre, de façon à permettre d'obtenir successivement le spectre d'épaisseurs d'ozone dans des rapports géométriquement déterminés.

A était constitué par trois compartiments A_1, A_2, A_3 séparés par des fenêtres de quartz, réunis par des robinets à trois voies R_1, R_2 et ayant des longueurs connues et voisines de 30, 50 et 20 cm. Les trois compartiments étaient remplis d'oxygène ozonisé. On prenait alors sur la même plaque une série de spectres d'absorption, de même temps de pose, relatifs d'abord à l'ensemble des trois compartiments, puis à l'ensemble de A_1 et A_3, le compartiment A_2 ayant été rempli d'oxygène pur et enfin à A_1 ou A_3, un second compartiment ayant été rempli à son tour d'oxygène.

Le tube B, en forme de croix, pouvait être traversé par la lumière, soit dans le sens MN, soit (après rotation de 90° du tube) dans le sens PQ, M, N, P, Q, étant des fenêtres de quartz; le trajet MN était égal à 29,5 cm et PQ à 6,25 cm. L'emploi de ce dernier tube s'est montré beaucoup plus sûr que celui du premier, car la concentration d'ozone était certainement la même sur les deux trajets MN et PQ, alors qu'elle pouvait présenter des variations notables d'un compartiment à l'autre du tube A : c'est seulement dans le cas d'une concentration uniforme que l'épaisseur réduite d'ozone traversée peut être considérée comme proportionnelle à la longueur de la colonne d'oxygène ozonisé. Aussi, est-ce à ce tube B que nous avons eu recours pour vérifier la proportionnalité des densités optiques aux épaisseurs réduites.

Quant aux spectres de gradation, ils ont toujours été pris avec des tubes d'absorption remplis d'oxygène pur : ils consistaient en une série de sept spectres, de même temps de pose que les spectres d'absorption et correspondant à des diaphragmations différentes et connues de la lentille collimatrice (uniformément éclairée) du spectrographe.

L'ozone était préparé à l'aide d'un ozoniseur de Berthelot de 80 cm de long, traversé par un rapide courant d'oxygène. A sa sortie, l'oxygène ozonisé traversait un tube en U à parois minces plongeant dans l'oxygène liquide. Grâce à la rapidité du courant gazeux, seule une partie de l'ozone se liquéfiait et l'on obtenait en 30 min une quantité d'ozone liquide à peu près pur de l'ordre de 1 cm³. Il suffisait de retirer l'oxygène liquide et de diriger dans le tube d'absorption le courant d'ozone qui se dégageait alors pour obtenir dans le tube d'absorption de l'oxygène ozonisé à une concentration très supérieure à 50 pour 100.

Proportionnalité des densités optiques aux épaisseurs réduites. — Comme nous venons de le dire, c'est le tube B qui a été utilisé pour cette vérification. Soit, pour une longueur d'onde λ, D la densité optique mesurée suivant la grande longueur et d celle correspondant à la petite longueur. Le rapport des deux longueurs étant

$$\alpha = \frac{6,25}{29,5} = 0,212,$$

on doit avoir

$$d = 0,212D.$$

On voit que la concentration de l'ozone dans le tube ne s'introduit pas effectivement. Elle joue néanmoins un rôle important : de faibles concentrations permettent l'étude des régions spectrales très absorbées et de fortes concentrations de celles pour lesquelles l'ozone est plus transparent. L'étude a été faite pour deux concentrations différentes et chaque fois sur deux clichés contenant des spectres analogues. Les spectres pris à travers la petite longueur du tube, étaient en deux groupes de trois spectres pris, l'un avant ceux relatifs à la grande longueur (4 spectres) et l'autre après, de manière à permettre l'élimination de l'effet de décomposition de l'ozone. Les poses étant de 30 sec, la prise de tous les spectres correspondant à l'ensemble des deux clichés ne demandait pas plus de 30 min.

Dans le Tableau I, nous donnons les valeurs de d, de αD et leurs différences pour chacun des maxima et des minima d'absorption principaux (valeurs de λ de Ny et Choong) situés dans la région d'exposition normale des clichés. ε représente l'épaisseur réduite d'ozone mesurée suivant la grande longueur du tube.

L'examen de ce tableau montre que les valeurs de $d - \alpha D$ restent toujours très petites et la prédominance des valeurs négatives dans la deuxième série peut presque certainement être attribuée à de petites erreurs de mesure. Ces erreurs sont inévitables en photométrie photographique lorsque des

maxima et minima d'absorption voisins présentent de très forts contrastes (effet Eberhardt) et c'est le cas pour des spectres pris à travers plusieurs centimètres d'ozone.

Tableau I.

$\lambda_{max.}$	$\lambda_{min.}$	1re série : $\varepsilon = 3,15$ cm			2e série : $\varepsilon = 8,68$ cm		
		d.	$\alpha D.$	$d - \alpha D.$	*d.*	$\alpha D.$	$d - \alpha D.$
3311,8					0,212	0,224	−0,012
	3299,2				0,109	0,122	−0,013
3279,0		0,116	0,120	−0,004	0,328	0,331	−0,003
	3269,2	0,074	0,076	−0,002	0,184	0,194	−0,010
3248,2		0,165	0,165	0	0,450	0,443	+0,007
	3239,2	0,112	0,109	+0,003	0,280	0,291	−0,011
3220,4		0,224	0,225	−0,001			
	3216,2	0,165	0,167	−0,002			
3200,0		0,294	0,293	+0,001			
	3190,2	0,238	0,240	−0,002			

Nous pouvons donc conclure qu'à la précision de nos mesures, dans l'intervalle 3312-3190 Å, la proportionnalité des densités optiques aux épaisseurs d'ozone est vérifiée et que, par suite, on ne doit pas rechercher dans cette voie une explication au résultat (température stratosphérique très basse) signalé au début de ce travail.

Toutefois, et afin d'assurer le plus complètement possible cette conclusion, nous avons fait intervenir l'ensemble des observations faites aussi bien avec le tube A qu'avec le tube B, de la manière suivante : l'épaisseur d'ozone utilisée dans chaque expérience ayant été calculée à partir des valeurs des coefficients de Ny et Choong, nous avons déterminé les valeurs des coefficients k pour chaque longueur d'onde (quotient de la densité optique par l'épaisseur d'ozone), puis nous avons formé les différences Δk des coefficients correspondant à un maximum d'absorption et au minimum de longueur d'onde inférieure le plus proche. Ces valeurs Δk jouent en effet un rôle important dans la détermination de l'effet de température [7] et elles devraient être déterminées à mieux que 0,01 près. Le Tableau II donne, pour chaque couple maximum-minimum et pour chaque épaisseur d'ozone, les valeurs obtenues (correspondant à deux clichés contenant eux-mêmes de 4 à 6 spectres).

Tableau II.

$\lambda_{max.}$	$\lambda_{min.}$	$\varepsilon=0,246$	$\varepsilon=0,426$	$\varepsilon=0,644$	$\varepsilon=0,644$	$\varepsilon=0,833$	$\varepsilon=1,29$	$\varepsilon=1,38$	$\varepsilon=1,72$	$\varepsilon=2,58$	$\varepsilon=3,15$	$\varepsilon=5,24$	$\varepsilon=7,21$	$\varepsilon=8,68$
3401,0	3384,2											0,016	0,017	0,015
3372,0	3357,4								0,032			0,032	0,031	0,030
3338,0	3327,8	0,058		0,046	0,027	0,042	0,039	0,038	0,044	0,053	0,032	0,042	0,040	0,044
3311,8	3299,2	0,108		0,059	0,046	0,055	0,062	0,055	0,059	0,055	0,046	0,054	0,053	0,056
3279,0	3269,2	0,092	0,080	0,078	0,060	0,076	0,087	0,076	0,084	0,083	0,069	0,080	0,078	0,074
3248,2	3239,2	0,108	0,113	0,099	0,083	0,090	0,104	0,090	0,100	0,098	0,084	0,093	0,090	0,083
3220,4	3216,2	0,150	0,139	0,101	0,091	0,094	0,111	0,092	0,098	0,097	0,086	0,087	0,078	
3200,0	3190,2	0,124	0,104	0,089	0,086	0,094	0,086	0,087	0,094	0,086	0,079			
3175,7	3167,2	0,070	0,099	0,044	0,048	0,058	0,052	0,043	0,052	0,042	0,040			
3154,5	3151,0	0,092	0,114	0,072	0,066	0,075	0,071	0,062	0,070	0,058				
3135,0	3130,5	0,107	0,135	0,062	0,098	0,076	0,058	0,053	0,042	0,040				

Les valeurs de Δk contenues dans le Tableau II devraient être indépendantes de l'épaisseur d'ozone ε. On constate qu'il en est bien ainsi, sauf pourtant pour les deux plus faibles épaisseurs, pour lesquelles en moyenne, les valeurs de Δk sont trop grandes. On conçoit bien que, lorsque ε est petit, les mesures de Δk soient relativement imprécises, mais le fait que, systématiquement, elles sont trop grandes, mérite un mot d'explication. Soit (*fig.* 2) une portion, fortement agrandie, d'un enregistrement microphotométrique montrant un minimum et un maximum voisins A′ et B′ et, en trait discontinu, ce que l'enregistrement aurait été si la plaque était dépourvue de grain; au lieu de mesurer l'écart entre les points A et B, on est conduit par la granulation à mesurer l'écart entre les points A′ et B′, toujours plus grand que le premier. Supposons, pour fixer les idées, que, une fois convertie en intensité, la différence A′B′ soit supérieure de 0,005 à AB et que l'épaisseur d'ozone soit 0,25 cm : il en résulte que la valeur mesurée de Δk sera plus grande de $\frac{0,005}{0,25} = 0,020$ que la valeur réelle. Ceci montre que l'on ne doit pas déterminer la température de l'ozone atmosphérique avec des épaisseurs d'ozone inférieures à 0,6 cm, sinon les températures trouvées seraient trop basses (contraste apparent plus grand des bandes). Notons que les températures auxquelles nous faisions allusion dans l'introduction ont été obtenues avec des épaisseurs d'ozone supérieures à

cette valeur limite et que, par conséquent, cette explication ne permet pas de rendre compte de leurs faibles valeurs. Par contre, quelques-unes des



Fig. 2.

valeurs de la température publiées dans notre article du *Journal de Physique* [7] ne satisfaisaient pas à cette condition.

Valeurs révisées des coefficients d'absorption. — En admettant que les mesures de Ny et Choong sont correctes en moyenne, nous avons déterminé, ainsi que nous l'avons déjà dit, les valeurs ε de l'épaisseur d'ozone pour chaque spectre. Des valeurs des densités optiques D mesurées, il est alors facile de déduire le coefficient d'absorption k pour chaque longueur d'onde grâce à la relation

$$D = k\varepsilon.$$

Nous avons, en fait, déterminé k, à partir des divers spectres par la relation

$$k = \frac{\Sigma D}{\Sigma \varepsilon}.$$

Le Tableau III donne les valeurs de k trouvées par nous de cette façon (2e colonne) et, à titre de comparaison, celles obtenues par Ny et Choong (3e colonne). On constate que les différences sont très faibles et d'un ordre de grandeur comparable à celui des erreurs d'observation : il y a quelque divergence seulement pour la longueur d'onde 3200 Å. Les dispersions des spectrographes sont assez différentes et ce fait, joint à la parfaite proportionnalité des densités optiques et des épaisseurs d'ozone, montre que les mesures de coefficients d'absorption de l'ozone sont, tout au moins dans de très larges limites, indépendantes du spectrographe utilisé.

Tableau III.

λ_{max}.	λ_{min}.	k. (Nouvelle déterm.)	k. (Ny et Choong.)	λ_{max}.	λ_{min}.	k. (Nouvelle déterm.)	k. (Ny et Choong.)
	3116,8	0,018	0,006		3239,2	0,161	0,163
3401,0		0,041	0,035	3220,4		0,338	0,336
	3384,2	0,025	0,017		3216,2	0,248	0,240
3372,0		0,062	0,062	3200,0		0,456	0,420
	3357,4	0,031	0,0285		3190,2	0,355	0,356
3338,0		0,090	0,088	3175,7		0,588	0,595
	3327,8	0,048	0,043		3167,2	0,542	0,535
3311,8		0,123	0,122	3154,5		0,768	0,75
	3299,2	0,070	0,060		3151,0	0,699	0,71
3279,0		0,185	0,181	3135,0		0,982	0,98
	3269,2	0,107	0,109		3130,5	0,921	0,93
3248,2		0,251	0,240				

Manuscrit reçu le 14 novembre 1939.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Barbier et Chalonge, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, 208, p. 1238.
[2] A. et E. Vassy, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, 208, p. 1518.
[3] Arnulf, Barbier, Chalonge et Safir, *Ann. Astrophys.*, 1938, 1, p. 293.
[4] Arnulf, Barbier, Chalonge, Schahmanèche et Mlle Morguleff, *Ann. Astrophys.*, 1938, 1, p. 402.
[5] Barbier, Chalonge, Kienle et Wempe, *Zeit. für Astrophys.*, 1936, 12, p. 178.
[6] Barbier, Chalonge, Déjardin et Cavassilas, *Rev. d'Optique*, 1939, 18, p. 142.
[7] Barbier et Chalonge, *J. de Physique*, 1939, 10, p. 113 et 324.
[8] Ny Tsi-Zé et Choong Shin-Piaw, *Chinese Journal of Physics*, 1933, 1, p. 1.

ÉTUDE DES COMPTEURS DE GEIGER-MÜLLER

Par M. JEŻEWSKI et M. MIĘSOWICZ.
Institut de Physique de l'Académie des Mines à Cracovie.

Sommaire. — On a étudié toutes les propriétés des compteurs remplis de gaz purs, de vapeurs de quelques liquides et de mélanges de vapeur et de gaz. Les compteurs à gaz ont des propriétés essentiellement différentes de celles des compteurs à vapeur : 1° l'intensité moyenne du courant au cours de la décharge dans le compteur à vapeur est 100 fois environ plus grande que l'intensité moyenne du courant qui passe pendant la décharge par le compteur à gaz; 2° la charge spatiale positive formée des ions de grande mobilité ne joue aucun rôle essentiel dans le fonctionnement du compteur à gaz. La charge spatiale positive dans le compteur à vapeur se dissipe dans un temps relativement long à cause de la petite mobilité des ions et, en conséquence, arrête la décharge. C'est pourquoi les compteurs à vapeurs peuvent être utilisés avec de petites résistances de fuite. Les compteurs remplis de vapeur ou de mélange de gaz et de vapeur donnent des impulsions très courtes. On pourra à l'aide des compteurs à vapeur compter des impulsions très fréquentes et obtenir avec ceux-ci dans les systèmes à coïncidences un bon pouvoir de résolution.

Introduction. — Depuis 1929 on emploie des compteurs de Geiger-Müller (1), sur lesquels on a publié un grand nombre de travaux. Cependant les processus qui y ont lieu ne sont pas encore entièrement connus, ni expliqués. Pour cette raison, toutes leurs propriétés ne sont pas encore exactement connues, ni l'influence des divers facteurs sur leur fonctionnement. En conséquence de cet état de choses, presque chaque laboratoire qui utilise des compteurs construit ceux-ci selon ses propres recettes. Celles-ci ne sont pas souvent basées sur les données expérimentales suffisantes. Les constructions ordinairement employées ne sont pas simples, et quelquefois difficiles à réaliser.

Ayant besoin d'un grand nombre de compteurs pour les recherches dans le domaine des rayons cosmiques nous avons résolu, avant tout, d'étudier expérimentalement en détails toutes les propriétés des compteurs. Nous avons alors élaboré les procédés qui permettent en peu de temps d'examiner l'influence des divers facteurs sur les propriétés des compteurs et nous avons exécuté, au cours de deux années, plusieurs milliers d'expériences avec des compteurs. Quoique l'explication complète de quelques propriétés des compteurs exige encore la continuation des recherches, nous pouvons déjà maintenant expliquer la plupart des phénomènes qui ont lieu au cours de la décharge dans les compteurs des types différents et constater les facteurs qui exercent une influence essentielle sur les qualités des compteurs et ceux dont l'importance n'est pas réelle. Nous avons déterminé la charge transportée à chaque décharge à travers le compteur, le courant moyen, la durée de l'impulsion et ainsi de suite. Nous sommes parvenus à des procédés très simples permettant de construire les compteurs qui fonctionnent d'une façon sûre et durable et possèdent des qualités très avantageuses.

(1) H. Geiger et W. Müller, *Physikalische Zeitschrift*, 929, **30**, p. 489.

Construction des compteurs. — Puisqu'il s'agissait non seulement de pouvoir remplir les compteurs de différents gaz, mais aussi d'examiner, quelle influence exercent sur leur fonctionnement les matériaux du fil, les matériaux et la surface du cylindre, nous avons élaboré avant tout les compteurs entièrement démontables que l'on pourrait monter et démonter en quelques minutes. La figure 1 donne les détails de la construction. Dans les enfoncements tournés aux extrémités du cylindre en métal entraient de petits disques en mica de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. L'isolement des disques était examiné à l'aide d'un électromètre jusqu'à la tension de 1 500 V. Au milieu des disques on a fait de petites ouvertures. Deux pièces p_1, p_2 en laiton munies chacune d'une ouverture de 0,3 mm de diamètre servent à soutenir le fil qui devait être tendu suivant l'axe du tube. A l'une de ces pièces p_1 se trouvait un ressort d'acier r en forme de spirale conique. L'autre p_2, rétrécie vers le haut, était munie d'un taraudage. Un écrou serrait au cours du vissage l'extrémité entaillée.

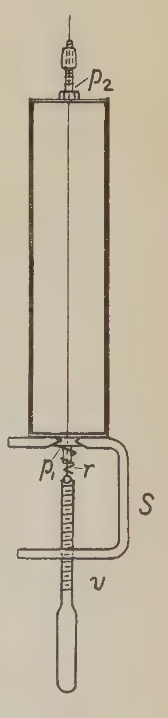


Fig. 1.

Au bout du fil qui devait être employé, on a soudé une petite boule en laiton. Le fil fut enfilé par la pièce p_1 et celle-ci fut placée sur un support S spécialement préparé. En vissant bien la vis v on serrait le ressort r. On mettait ensuite sur le fil le disque en mica, le cylindre, et puis le second disque en mica et la pièce p_2. En vissant bien l'écrou, on serrait bien le fil dans la pièce p_2. On dévissait ensuite la vis v du support; à cause de cela le ressort r tendait le fil et le compteur était monté. Ensuite on le plaçais

dans le tube en verre spécialement préparé (*fig.* 2) scellé sur la canalisation de la pompe. Le tube était muni de deux électrodes. L'une d'elles avait la forme d'un disque plat *d* avec un enfoncement au milieu. Un fil en cuivre *f*, joint à un fil de platine

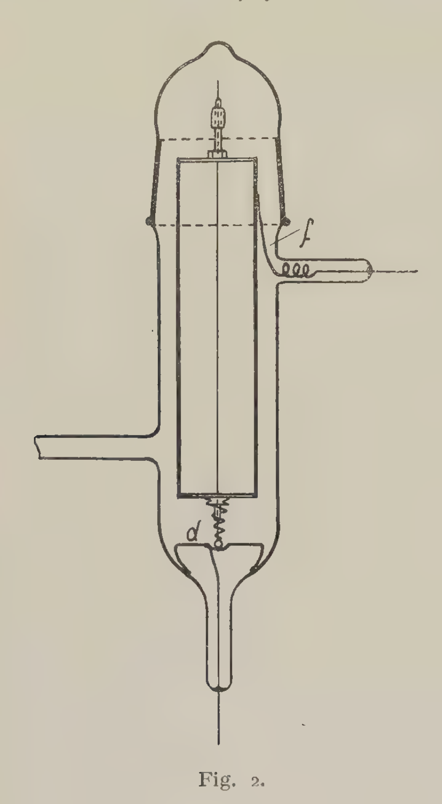


Fig. 2.

scellé au verre constituait l'autre électrode. Le compteur monté était mis dans le tube d'une telle façon, que la boule du fil s'appuyait contre l'enfoncement de l'électrode inférieure. On joignait le cylindre avec l'autre électrode et l'on fermait le tube.

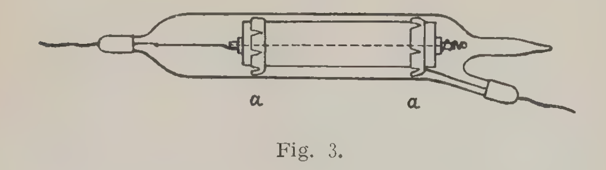


Fig. 3.

Tout montage durait à peine quelques minutes. On pouvait ainsi mettre des fils divers au même cylindre, ou bien changer les cylindres en conservant le même fil. Les compteurs destinés à l'usage des mesures différaient un peu des compteurs d'épreuve. La figure 3 explique les détails. Sur le cylindre on soudait ou bien on poussait directement deux anneaux en laiton, courbés et entaillés. On mettait le compteur dans un tube en verre de Jena (Jenaer Normalglas) conformément préparé et lavé. Ensuite on scellait le tube.

La figure 4 présente l'appareillage pour le remplissage de 20 compteurs en même temps.

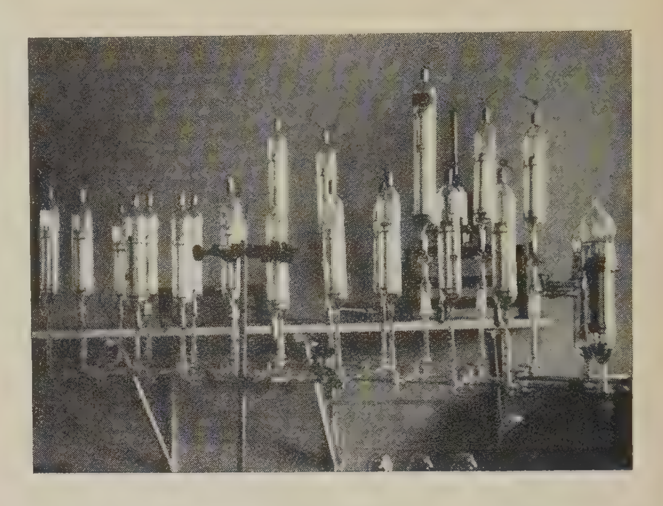


Fig. 4.

Classification des compteurs et leurs propriétés générales. — Pour faire usage d'un compteur on relie le cylindre au pôle négatif d'une batterie de

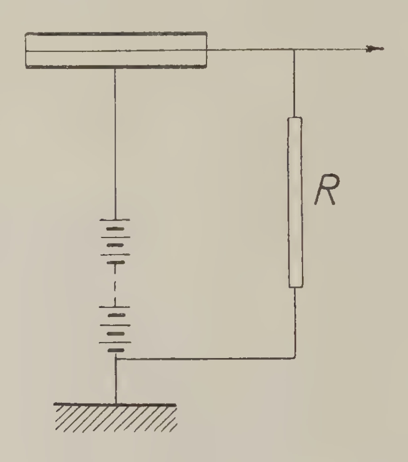


Fig. 5.

piles de haute tension. On réunit le fil central au pôle positif de la batterie par l'intermédiaire d'une grande résistance *R* (*fig.* 5). Le pôle positif est ordinairement relié à la terre. Si l'on applique une tension croissante, on constate que, au-dessus de la certaine tension, dite tension « seuil » V_0, le compteur commence à donner des décharges de courte durée. Elles sont provoquées par les agents, qui, comme les rayons gamma ou les rayons cosmiques, produisent à l'intérieur du compteur une paire ou plusieurs paires d'ions. La décharge engendre dans la résistance *R* un courant. Le fil prend pendant chaque décharge brusquement un potentiel négatif. On peut observer les impulsions à l'aide d'un électromètre ou d'un oscillographe cathodique.

Quand la tension de la batterie est de quelques volts supérieure à la tension seuil, le compteur donne des impulsions rares. En augmentant la tension appliquée, la fréquence des décharges croît d'abord vite, ensuite à partir d'une certaine tension V_1 jusqu'à la tension V_2 elle reste presque constante. Au-dessus de la tension V_2 la fréquence des impulsions croît très vite ou le compteur donne un courant continu. L'intervalle $V_2 - V_1$, la longueur d'un « palier », dépend des qualités du compteur et de la grandeur de la résistance R qui est intercalée dans le circuit.

Le remplissage du compteur a une importance capitale pour son fonctionnement. Suivant le mode du remplissage on peut diviser les compteurs en deux groupes :

1° Les compteurs remplis de gaz le plus pur possible ou de mélange des gaz;

2° Les compteurs remplis d'une des vapeurs des liquides telles que acétone, alcool, éther, benzène, xylène, dont les molécules sont grandes et compliquées, ou remplis de mélange de vapeur et de gaz.

Les compteurs appartenant au premier groupe ont des qualités très différentes des compteurs de la seconde catégorie.

Peut-être la plus importante propriété, celle qui décide des qualités du compteur est l'intensité du courant qui s'établit dans le compteur au cours de la décharge. Plus grande est l'intensité du courant, plus avantageuses sont les qualités du compteur. A cet égard les compteurs du premier groupe diffèrent très considérablement des compteurs de la seconde classe.

L'intensité moyenne du courant au cours de la décharge dépend des dimensions du compteur. Elle est approximativement proportionnelle à la longueur du compteur. Les nombres cités à la suite se rapportent au compteur de 10 cm de longueur et de 2,3 cm de diamètre intérieur.

Pour examiner les impulsions que donne le compteur, nous avons utilisé l'oscillographe cathodique de la maison Leyboldt-Ardenne. Le spot lumineux était dévié par les oscillations à relaxation de fréquence réglable. Le déplacement du spot était proportionnel au temps. Le temps de la déviation était déterminé par la méthode du miroir tournant et aussi à l'aide d'oscillations électriques de fréquence connue. L'oscillographe fut étalonné en volts, ainsi le déplacement du spot en haut ou en bas donnait la variation du potentiel d'anode du compteur qui était relié à l'oscillographe. Le déplacement était de 0,25 mm/V. Les compteurs étaient reliés immédiatement à l'oscillographe, sans l'intermédiaire d'un amplificateur, qui change toujours un peu les impulsions.

Des compteurs à gaz. — Pour que les compteurs à gaz donnent des impulsions il est nécessaire d'intercaler dans le circuit du compteur une résistance de l'ordre de 10^9 ou de 10^{10} ohms. Nous avons employé dans ce but les résistances de la maison Siemens et Halske, qui fabrique les résistances de grandeurs diverses de 10^7 jusqu'à 10^{10} ohms, dites « Carbowid-Widerstände ». En élevant par degré la tension de la batterie et en observant le spot de l'oscillographe il n'est pas difficile de déterminer la tension seuil V_0 avec une exactitude de 2-3 V. Quelques volts au-dessus du seuil on observe des impulsions nettes. Au cours de chaque décharge le courant passe à travers le compteur aussi longtemps que la tension aux bornes du compteur ne diminue pas par suite de la chute de tension dans la résistance R jusqu'à la tension seuil V_0. Ainsi la grandeur des variations du potentiel de l'anode, observée avec une exactitude que permet l'oscillographe, est égale à $V - V_0$, où V est la tension de la pile. Après la coupure de la décharge, le potentiel de l'anode augmente exponentiellement avec une vitesse qui dépend du produit RC. La capacité du compteur de 10 cm de longueur et de 2,3 cm de diamètre est de 2 pF. La capacité du compteur avec la capacité des plaques de l'oscillographe et de la liaison était de 30 pF, avec la liaison de 50 cm de longueur — de 50 pF environ. Le temps de la décharge à travers le compteur à gaz prenant la capacité $C = 50$ pF est de l'ordre de 10^{-3} sec, et le temps $RC = 0{,}05$ sec en prenant la résistance $R = 10^9$ ohms et $C = 50$ pF, donc le temps de la restitution de la différence du potentiel aux électrodes du compteur est encore beaucoup plus long que le temps de la décharge. La longueur de toute impulsion va donc jusqu'au dixième de seconde.

Le temps de la décharge s'élève en augmentant la capacité C de l'anode par rapport à la terre. Nous l'avons fait varier en intercalant entre le fil et la terre des condensateurs de différentes capacités jusqu'à 200 pF. Les grandeurs des chocs du potentiel sur l'anode étaient au cours de l'augmentation de la capacité les mêmes, mais le temps de la décharge augmentait avec la croissance de la capacité. De là une conclusion, que, pour arrêter le courant qui passe à travers le compteur, la différence de potentiel entre les électrodes doit s'abaisser toujours à la tension seuil. Évidemment la charge spatiale positive, qui sans doute se produit dans le voisinage du fil ne joue qu'un rôle secondaire dans l'interruption de la décharge. Vraisemblablement c'est une conséquence de la relativement grande mobilité des ions gazeux, ainsi que la charge spatiale se disperse très vite. Le facteur qui amortit la décharge est la diminution de la différence de potentiel entre les électrodes du compteur par suite de la chute ohmique dans la résistance de fuite R.

Le temps de la décharge ne change presque pas avec l'augmentation de la tension. Puisque les variations du potentiel augmentent avec la tension, la charge transportée et l'intensité moyenne du cou-

rant au cours de la décharge doivent également augmenter. Il n'est pas difficile de déterminer approximativement la charge transportée pendant l'une des impulsions. Dans ce but il faut employer une résistance de fuite suffisamment élevée. On peut alors négliger la charge, qui s'écoule à terre par la résistance R au cours de la décharge. On peut apprécier la charge transportée de la relation suivante :

$$i_1 - i_2 = -C\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}, \qquad (1)$$

où i_1 est l'intensité du courant qui passe à travers le compteur pendant la décharge, i_2 l'intensité du courant dans la résistance R, C la capacité de l'anode (avec des liaisons) par rapport à la terre, V le potentiel de l'anode. De là en intégrant nous aurons

$$\int_0^\tau i_1\,\mathrm{d}t = -CV_{\min} + \int_0^\tau i_2\,\mathrm{d}t$$

ou

$$|Q| = |CV_{\min}| + \int_0^\tau i_2\,\mathrm{d}t, \qquad (2)$$

où τ est le temps de la décharge, Q la charge transportée, $V_{\min}$ le potentiel minimum de l'anode. Il est évident que,

$$\left|\int_0^\tau i_2\,\mathrm{d}t\right| = \left|\int_0^\tau \frac{V}{R}\,\mathrm{d}t\right| < \frac{V_{\min}\tau}{R}. \qquad (3)$$

Si la résistance R est de 10^9 ohms et si nous prenons pour exemple $C = 50$ pF, $V_{\min} = -50$ V, le premier terme donnera

$$|CV_{\min}| = 2{,}5.10^{-9} \text{ coulombs}$$

et le terme

$$\left|\frac{V_{\min}\tau}{R}\right| = 5.10^{-11} \text{ coulombs.}$$

Le second terme de la relation (2) ne donne même pas 2 pour 100 du premier terme. On voit par cela, que le premier terme détermine assez exactement la charge transportée. Elle est ainsi de l'ordre de 10^{-9} coulombs. Puisque le temps de la décharge est 10^{-3} sec nous avons pour le courant moyen la valeur de l'ordre de 10^{-6} A. La charge transportée croît avec la tension appliquée et avec la capacité de l'anode avec les liaisons.

Lorsque nous commencerons à diminuer la résistance de fuite, l'intensité du courant qui passe par la résistance croît. Si la charge transportée s'écoule trop vite, la différence du potentiel aux électrodes ne diminuera pas beaucoup, celle-ci ne s'abaissera pas à la tension seuil. La décharge ne sera pas amortie et le courant continu commencera à passer à travers le compteur. Cela arrive pour une résistance de l'ordre de quelques 10^7 ohms.

Le grand défaut des compteurs à gaz est la nécessité d'employer des résistances de fuite très élevées. A cause de cela les impulsions sont très longues et le compteur ne peut pas compter les impulsions trop fréquentes. Si l'on veut employer le compteur avec une résistance moindre, il faut utiliser le dispositif à lampes, par exemple le système de Neher et Harper (2) ou bien un autre, qui raccourcit artificiellement l'impulsion.

S'il s'agit d'obtenir à l'aide du compteur à gaz des impulsions de courte durée, ce qui est important dans les dispositifs enregistreurs des coïncidences, on peut intercaler la résistance élevée R, qui est nécessaire, entre la pile et le compteur; entre l'anode du compteur, qui est dans ce cas reliée à la grille d'une lampe amplificatrice et la terre il suffit d'intercaler la résistance de 10^7 ou 10^6 ohms. Au cours de la décharge nous avons alors la forte chute du potentiel à la résistance R, ce qui cause l'interruption de la décharge. Sur l'anode on obtient dans ce cas un petit, mais très court choc du potentiel.

De nombreux auteurs disent que les compteurs à gaz sont capricieux et fonctionnent souvent défectueusement. Nous avons constaté qu'en effet dans nos compteurs en laiton, l'état de la surface du cylindre par exemple exerce une forte influence sur le fonctionnement des compteurs à gaz. Mais les expériences ne donnent pas une réponse claire, de quelle manière doit-on préparer le cylindre pour que le compteur à gaz soit bon. Dans quelques cas par exemple le graissage de la surface causait une disparition du palier, dans les autres un élargissement du palier. Nous n'avons pas étudié ce problème en détails parce que, en tenant compte de qualités des compteurs à vapeur, tout cela n'a pas d'importance réelle.

Pour avoir toujours des conditions identiques, qui donnent des résultats reproductibles, nous avons employé pour les compteurs à gaz et aussi pour les compteurs à vapeur le procédé suivant : le cylindre était lavé avec du benzène, puis il était nettoyé avec de l'oxyde de calcium et lavé avec de l'eau distillée. Enfin le cylindre était plongé dans une solution à 30 pour 100 environ d'acide nitrique, lavé vite avec de l'eau et séché dans un courant d'air chaud au-dessus d'un bec de gaz. Le lavage d'acide nitrique s'est montré dans plusieurs cas avantageux en diminuant le nombre des décharges résiduelles. Après ce procédé, on obtient une surface du cylindre très pure, luisante. On montait ensuite les compteurs ne touchant pas le cylindre avec les doigts, on prenait toutes ses parties avec un papier buvard ou à l'aide d'une pince bien propre. Les compteurs ainsi montés fonctionnaient tous, soit remplis d'air, d'hydrogène, d'argon, de mélange d'hydrogène et d'argon, soit de gaz carbonique. Les propriétés de tous ces compteurs étaient semblables.

Les matériaux dont l'anode est faite et l'état de sa surface (pourvu qu'elle soit lisse) ne jouent aucun

(2) H. V. Neher et W. W. Harper, *Physical Review*, 1936, **49**, p. 940.

rôle. Un bon compteur fonctionne bien avec n'importe quel fil. Les fils de fer, d'acier, de tungstène, de cuivre, d'aluminium, de manganin, de constantan, donnent tous de bons résultats.

Les compteurs à gaz construits dans notre laboratoire, qui tous fonctionnent très bien, n'étaient jamais très soigneusement dégazés avant le remplissage. Il semble que, pour le bon fonctionnement des compteurs à gaz, il est avantageux, sinon nécessaire, d'introduire de très petites traces d'autres gaz ou de vapeur. H. Egelhaaf (3), dans le travail où il s'occupait d'examen des compteurs très soigneusement nettoyés et remplis d'hydrogène pur, trouve qu'avec la pureté croissante des électrodes et le dégazage de toute la surface, les qualités du compteur deviennent de plus en plus mauvaises. Nous avons constaté, nous aussi, que les compteurs assez soigneusement dégazés et remplis d'argon spectroscopiquement pur ne fonctionnent pas bien. Pour obtenir des impulsions il fallait employer la résistance au moins de l'ordre de 10^{10} ohms dans le circuit.

Les compteurs à vapeur. — Les compteurs remplis d'un mélange de gaz et de vapeur, employés sciemment pour la première fois par A. Trost (4) étaient utilisés, comme il semble, inconsciemment depuis longtemps. Mais les compteurs remplis seulement de vapeur d'un des liquides qui possèdent des molécules compliquées, comme acétone, alcool, éther, benzène, xylène etc., comme nous avons observé, fonctionnent aussi très bien et possèdent d'excellentes qualités fondamentalement différentes de celles du compteur à gaz. C'est pour cela que nous nous sommes occupés de l'examen exact des propriétés des compteurs remplis de vapeur.

Si nous prenons un bon compteur à gaz et après l'évacuation nous le remplissons de vapeur, par exemple d'acétone ou d'alcool sous la pression de 10 mm de Hg, après avoir relié la tension convenable, le compteur commence à donner des impulsions qui, observées sur l'écran de l'oscillographe diffèrent d'une façon fondamentale des impulsions du compteur à gaz. La première partie de l'impulsion, celle qui donne l'augmentation du potentiel négatif du fil est beaucoup plus rapide qu'aux impulsions du compteur à gaz (*fig.* 6 et 7). Cela prouve un courant beaucoup plus fort, qui passe par le compteur à vapeur au cours de la décharge. La durée de la décharge peut être évaluée à l'aide de l'oscillographe et par la méthode décrite plus loin. On obtient le temps de $5 \cdot 10^{-6}$ à $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ sec (elle dépend un peu des dimensions du compteur et de la tension du travail). La décharge s'interrompt avant la diminution de la tension aux électrodes du compteur jusqu'à la tension seuil. Le choc du potentiel dans l'anode du compteur est ainsi plus petit que la différence $V - V_0$ où V est la tension appliquée et V_0 la tension seuil. L'augmentation de la capacité de l'anode par rapport à la terre ne cause que la diminution des chocs du potentiel; le temps de la décharge et la quantité d'électricité transportée par le compteur ne changent pas. La décharge s'arrête donc non par suite de la diminution de la différence du potentiel entre les électrodes du compteur, mais à cause de la naissance de la charge spatiale positive, qui protège le fil du champ extérieur. Par la suite, la résistance de fuite ne joue qu'un rôle secondaire et l'on peut la diminuer en principe de manière quelconque. Malgré la courte durée de la décharge, dont le temps est de l'ordre de 10^{-5} sec, la charge transportée au cours de l'une des décharges est presque la même que dans le compteur à gaz, c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-9} coulombs. D'où la conclusion, que l'intensité moyenne du courant, qui passe par le compteur au cours de la décharge est beaucoup plus forte que celui au cours de la décharge dans le compteur à gaz. Il est de l'ordre de 10^{-4} A. A cause du courant si fort le choc du potentiel sur l'anode est considérable même en employant la résistance de fuite beaucoup plus petite qu'avec les compteurs à gaz (*fig.* 8 et 9).

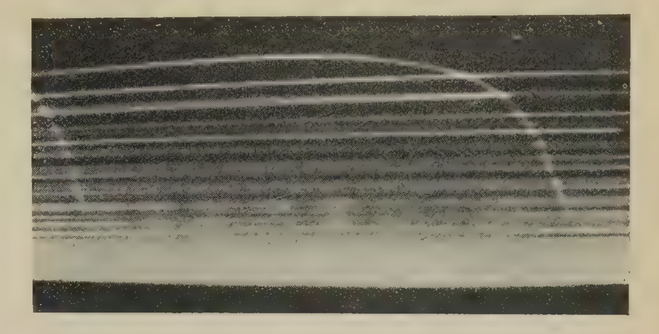


Fig. 6. — L'impulsion donnée par le compteur à gaz, la résistance de fuite $R = 10^9$ ohms.

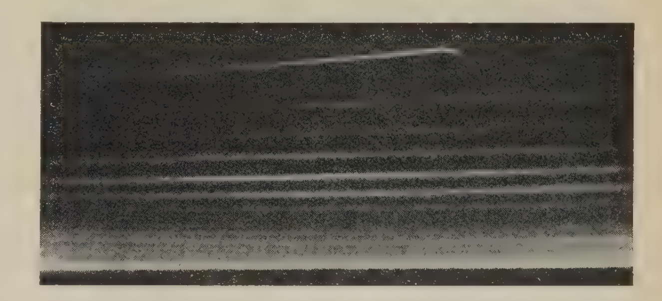


Fig. 7. — L'impulsion donnée par le compteur à vapeur, la résistance de fuite $R = 10^9$ ohms.

Au cours de la décharge très courte ne s'écoule par la résistance qu'une petite partie de la charge transportée. Par exemple avec la résistance

(3) H. Egelhaaf, *Zeitschrift für Physik*, 1938, **108**, p. 19-23.
(4) A. Trost, *Zeitschrift für Physik*, 1937, **105**, p. 399.

de 10^8 ohms il s'écoule 0,1 pour 100 environ, avec la résistance de 10^7 ohms, 1 pour 100, avec la résistance

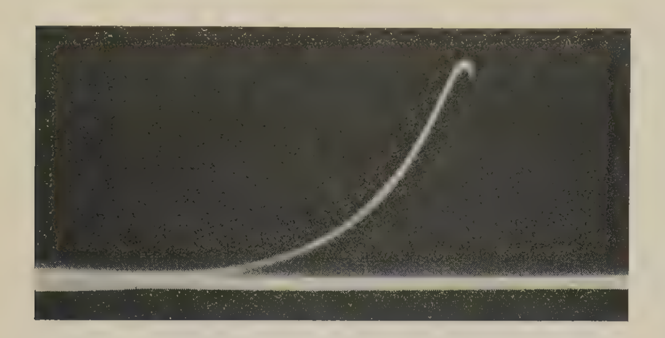


Fig. 8. — L'impulsion donnée par le compteur à vapeur, la résistance de fuite $R = 10^7$ ohms.

de 10^6 ohms, 10 pour 100 environ. En intercalant de plus petites résistances, les chocs du potentiel diminuent vite à cause de l'écoulement d'une partie

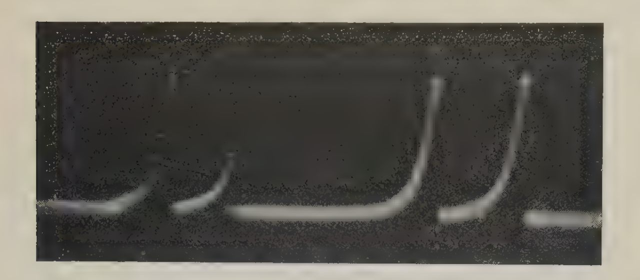


Fig. 9. — L'impulsion donnée par le compteur à vapeur, la résistance de fuite $R = 10^6$ ohms.

considérable de la charge. Ce fait est illustré par le Tableau I.

Tableau I.

Les chocs de potentiel, que l'on obtient en utilisant des résistances différentes.

(Impulsions en V.)

Résistance en ohms.	Différence de la tension appliquée et tension seuil. 55 V.	107 V.
10^9	14	27
10^8	14	27
10^7	14	27
10^6	12,5	22
10^5	6	9

On peut évaluer l'ordre de la valeur du temps de la décharge en changeant la résistance de fuite R et en mesurant le choc du potentiel $V_{\min}$ au cours de la décharge. En utilisant la résistance R_1 et ensuite R_2 nous pouvons écrire :

$$|Q| = |CV'_{\min}| + \left|\frac{1}{R_1}\int_0^\tau V'\,\mathrm{d}t\right| = |CV''_{\min}| + \left|\frac{1}{R_2}\int_0^\tau V''\,\mathrm{d}t\right|,$$

d'où

$$C|V'_{\min} - V''_{\min}| = \left|\frac{1}{R_2}\int_0^\tau V''\,\mathrm{d}t\right| - \left|\frac{1}{R_1}\int_0^\tau V'\,\mathrm{d}t\right| = \frac{K}{R_2}|V''_{\min}.\tau| - \frac{K}{R_1}|V'_{\min}.\tau|,$$

ou bien

$$\frac{1}{2} < K < 1.$$

Si nous introduisons les valeurs $V_{\min}$ en utilisant les résistances par exemple $R_1 = 10^7$ et $R_2 = 10^5$ nous trouverons

$$6.10^{-6} < \tau < 1,3.10^{-5}.$$

Si la différence du potentiel est constante, les impulsions sont exactement égales et transportent aussi des charges égales. Les impulsions croissent avec une augmentation de la différence du potentiel entre les électrodes du compteur approximativement d'abord proportionnellement au $V - V_0$ (quand les impulsions sont simples, *voir* la suite). La durée de toute impulsion du compteur à vapeur est plusieurs fois plus courte que l'impulsion du compteur à gaz. Avec la résistance de fuite égale à 10^5 ohms le temps de la restitution est de l'ordre de 10^{-5} sec, ainsi que la durée de toute impulsion est de 2.10^{-5} sec environ.

La tension nécessaire pour le fonctionnement d'un compteur à vapeur est élevée. Pour le compteur de 23 mm de diamètre intérieur, rempli de vapeur d'acétone sous la pression de 100 mm Hg, la tension seuil est 1 200 V, à la pression de 30 mm Hg la tension seuil est 1 800 V, tandis que pour le même compteur rempli d'air sous la pression de 10 mm Hg la tension seuil est à peine 1 100 V.

Si la différence de potentiel aux électrodes est supérieure de 200 à 250 V à la tension seuil, le compteur donne de temps en temps une décharge plusieurs fois plus forte que les impulsions ordinaires. Ces décharges, qui peuvent être nommées les décharges disruptives, transportent une charge plusieurs fois plus grande que les impulsions ordinaires. Les chocs du potentiel du fil sont de quelques centaines de volts et la différence de potentiel aux électrodes s'abaisse alors au-dessous de la tension seuil. Si la tension de pile augmente encore, le nombre des décharges disruptives croît, enfin les décharges disruptives deviennent très fréquentes et ont lieu alternativement avec des impulsions normales; le compteur cesse de fonctionner normalement. Mais à une tension même très élevée on n'obtient pas le

passage du courant continu comme dans le compteur à gaz.

La grandeur des impulsions diminue avec l'augmentation de la pression de la vapeur.

Les compteurs à vapeur n'exigent pas les mêmes précautions de préparation que les compteurs à gaz. L'état de la surface du cylindre n'a pas une influence sensible sur le fonctionnement du compteur. Le cylindre peut être non dégraissé et même point nettoyé. Mais l'état de la surface a une influence sur la longueur du palier. Cette question exige des recherches spéciales.

Entre les compteurs à gaz et les compteurs à vapeur il y a deux différences fondamentales : 1° au cours de la décharge il se développe dans le compteur à vapeur un courant beaucoup plus fort que dans le compteur à gaz (100 fois environ); 2° la décharge s'arrête après un temps extrêmement court sans l'aide de la résistance de fuite. On conclut que pendant la décharge, la forte charge spatiale positive prend naissance dans le compteur à vapeur. Elle cause la coupure de la décharge. Dans le compteur à gaz la charge spatiale positive ne peut pas arrêter la décharge.

Le fait, que dans le compteur à vapeur s'établit un courant plus fort que dans le compteur à gaz trouve son explication dans une ionisation spécifique des vapeurs à molécules compliquées plus grande que l'ionisation spécifique des gaz. Le courant étant, d'après la théorie de Townsend, proportionnel à $e^{\alpha x}$ où α est le nombre des ions par centimètre produit par électron, il est clair que l'augmentation d'ionisation spécifique de quelques fois doit augmenter le courant de quelques dizaines de fois. Nous n'avons pas pu trouver dans la littérature de données numériques relatives à l'ionisation spécifique des vapeurs utilisées. Mais on peut conclure des données de J. T. Tate et P. T. Smith (5), qui trouvèrent l'ionisation spécifique de C_2H_2 environ six fois plus grande que celle d'hydrogène, que l'ionisation spécifique des vapeurs d'acétone ou d'alcool, qui ont des molécules encore plus compliquées, est aussi au moins plusieurs fois plus grande que celle des gaz simples. Les mesures exécutées dans notre laboratoire par M. J. Kalisz, montrant que les compteurs de 23 mm de diamètre remplis de vapeur d'acétone sous la pression de 10 mm de Hg ont un rendement pour les rayons cosmiques de 90 pour 100 environ, tandis que les compteurs remplis d'hydrogène sous la même pression d'après W. E. Danforth et W. E. Ramsey (6) et W. F. G. Swann (7) ont un rendement de 10 pour 100 et remplis d'air de 50 pour 100, permettent aussi de tirer la conclusion, que l'ionisation spécifique de la vapeur d'acétone est beaucoup plus grande que celle des gaz à molécules simples.

La coupure de la décharge dans le compteur à vapeur par la charge spatiale positive doit être attribuée à une très petite mobilité des ions positifs dans les vapeurs utilisées; c'est un fait bien connu.

Cela va sans dire, qu'il n'y a pas de nette délimitation entre les compteurs à vapeur et les compteurs à gaz. Nous avons constaté que les compteurs remplis d'un des gaz tels que : C_2H_2, CS_2, $C\,Cl^4$, CO_2, ont des propriétés moyennes entre les compteurs du premier groupe et ceux du second. Les compteurs remplis des gaz mentionnés donnent pendant la décharge un courant plus fort que les compteurs avec l'hydrogène ou l'argon. Par suite, l'augmentation du potentiel du fil au cours de la décharge est rapide. Mais la charge spatiale positive ne peut interrompre le courant que dans le compteur rempli de C_2H_2.

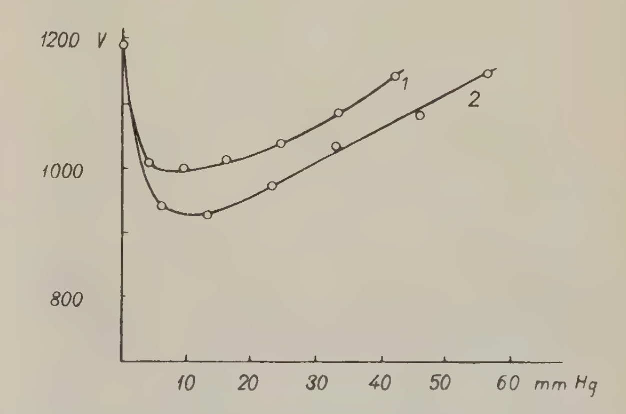


Fig. 10. — L'influence d'addition de l'argon (courbe 1) et de l'hydrogène (courbe 2) sur la tension seuil d'un compteur rempli de vapeur d'acétone sous pression de 10 mm de Hg.

Lorsqu'on introduit au compteur à vapeur un gaz tel que l'hydrogène, l'argon, le néon ou l'air, les qualités de celui-ci s'améliorent considérablement. C'est pourquoi nous examinions soigneusement l'influence d'addition de gaz sur le fonctionnement du compteur à vapeur.

Si, au compteur rempli de vapeur d'acétone sous pression de 100 mm de Hg par exemple, on ajoute le gaz par degré, la tension seuil s'abaisse d'abord très vite, ensuite passe par un minimum pour croître de nouveau lentement avec l'augmentation de la quantité de gaz. Cela est illustré par les courbes de la figure 10.

Les impulsions que donne le compteur rempli d'un mélange de vapeur et de gaz sont aussi courtes que celles du compteur à vapeur. Le compteur fonctionne bien avec une petite résistance de fuite. Lorsque la différence de potentiel entre les électrodes du compteur ne dépasse la tension seuil que d'environ 150 V, les impulsions du compteur rempli

(5) J. T. Tate et P. T. Smith, *Physical Review*, 1932, **39**, p. 27.

(6) W. E. Danforth et W. E. Ramsey, *Physical Review*, 1936, **49**, p. 854.

(7) W. F. G. Swann, *Journal of the Franklin Institute*, 1936, **222**, p. 706.

avec un mélange de vapeur et de gaz ne diffèrent pas des impulsions du compteur à vapeur [8].

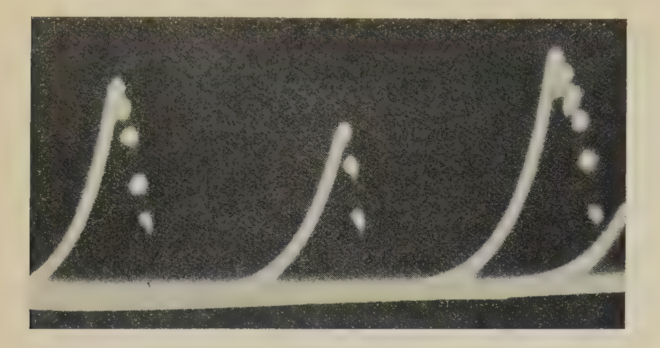


Fig. 11. — Les impulsions multiples d'un compteur rempli d'un mélange de vapeur et de gaz, avec la résistance $R = 10^7$ ohms.

La différence ne se montre qu'aux tensions plus élevées. En augmentant la tension, apparaissent d'abord rarement, ensuite plus souvent, les impulsions dont la partie croissante se compose de deux chocs du potentiel. Lorsque la tension devient suffisamment élevée, apparaissent des impulsions dont la partie croissante se compose de trois, quatre, enfin plusieurs chocs du potentiel (*fig.* 11 et 12).

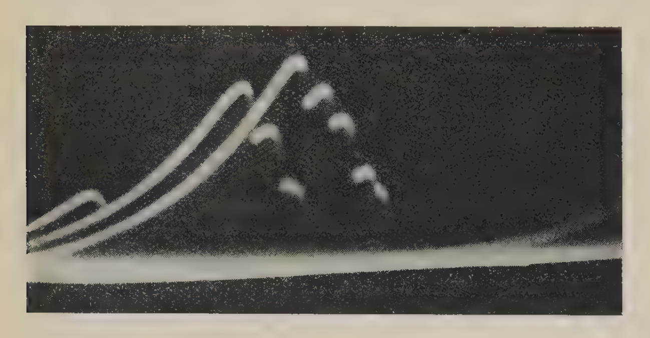


Fig. 12. — Les mêmes impulsions, que dans la figure 11 photographiées à la plus grande vitesse du spot.

Évidemment l'avalanche électronique se développe quelquefois dans les intervalles successifs du temps. Le champ intérieur est très fort et la charge spatiale qui est produite pendant le développement de la première avalanche ne suffit pas toujours pour couper la décharge. L'expérience suivante donne la preuve qu'à une tension si élevée l'avalanche se développe quelquefois : quand on relie le fil du compteur avec la terre par l'intermédiaire d'une résistance de 10^6 ou 10^5 ohms, alors au lieu des impulsions telles que nous voyons sur la figure 11 et 12, n'apparaissent que des impulsions doubles, triples, enfin multiples telles que sur la figure 13. Cela s'explique parceque la charge accumulée sur le fil s'écoule par une si petite résistance dans le temps compris entre la fin d'une avalanche et le commencement de la suivante. Deux, trois ou plusieurs avalanches prennent naissance dans le compteur. En conséquence des fluctuations de la charge spatiale, au cours d'une des décharges partielles, apparaîtra la charge spatiale suffisante pour arrêter la décharge. Ce qui prouve l'existence des fluctuations de la charge spatiale, c'est le fait, qu'à une tension élevée des impulsions simples apparaissent alternativement avec des impulsions multiples composées de différents nombres de chocs du potentiel.

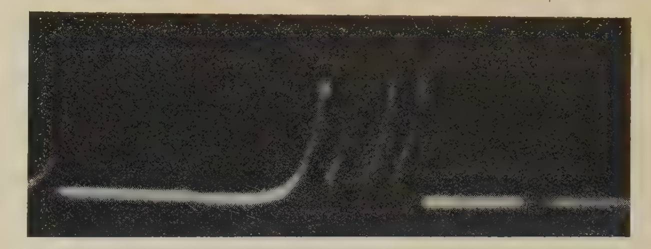


Fig. 13. — Les impulsions multiples avec la résistance $R = 10^6$ ohms.

Évidemment la durée des impulsions que donne le compteur augmente quand la tension croît, mais le compteur fonctionne normalement. Le compteur ne donne d'impulsions très fréquentes, qu'à la tension de 400-600 V au-dessus de la tension seuil (avec la résistance de fuite de 10^7 ohms). Ainsi le palier du compteur rempli du mélange de vapeur et de gaz est plus long que celui du compteur rempli seulement de vapeur.

L'introduction du gaz augmente le rendement du compteur. Comme le démontrent les mesures exécutées dans notre laboratoire par M. J. Kalisz, le rendement pour les rayons cosmiques du compteur rempli de vapeur d'acétone sous la pression de 6 mm de Hg et d'argon sous la pression de 25 mm est déjà de 95 pour 100. Le rendement du compteur rempli de vapeur d'acétone sous la pression de 10 mm de Hg et d'argon sous la pression de 40 mm de Hg est de 98 pour 100.

Nous employons toujours dans notre laboratoire des compteurs remplis de mélange de vapeur d'acétone et d'argon. Il est vrai que la différence, entre le fonctionnement des compteurs d'acétone-argon et d'alcool-argon [recommandés par M. Trost [9]], n'est pas très nette à la température ambiante. Mais l'acétone a l'avantage d'avoir une pression de vapeur saturée plus haute que l'alcool. La vapeur d'acétone sous la pression de 8-10 mm de Hg est très éloignée de l'état de saturation, même aux températures inférieures de 0° C. A la température — 11° C par exemple, la pression de la vapeur

[8] Les impulsions sont un peu plus basses.

[9] A. Trost, *Zeitschrift für Physik*, 1937, **105**, 399.

saturée est de 38,9 mm de Hg. C'est ainsi que les compteurs d'acétone-argon contenant la vapeur d'acétone sous la pression de 8-10 mm de Hg fonctionnaient très bien à des températures inférieures au zéro jusqu'à — 10° C. Nous ne les avons pas examinés aux températures plus basses.

La méthode de préparation des compteurs employés dans notre laboratoire est la suivante : d'abord des compteurs sont évacués à l'aide d'une pompe à diffusion à mercure (sans chauffage des compteurs). Ensuite ils sont remplis de vapeur d'acétone sous la pression de 100 mm de Hg environ et laissés quelques jours ainsi remplis. Ensuite on évacue la vapeur d'acétone jusqu'à la pression désirable et l'on introduit le gaz. Les compteurs remplis d'une telle façon étaient très stables. Pendant plusieurs mois on ne pouvait observer aucun changement dans leur fonctionnement ni dans leur caractéristique.

Les compteurs remplis de vapeur d'acétone et d'un des gaz rares ont de très bonnes qualités. Nos compteurs étaient ordinairement remplis d'acétone et d'argon. Mais nous avons examiné aussi les compteurs remplis de néon ou krypton (ils étaient exécutés dans le laboratoire du Professeur Ziemecki grâce à la bienveillance duquel nous les avons obtenus à examiner). Ils fonctionnent aussi bien que les compteurs avec l'argon.

Les compteurs qui sont remplis de vapeur d'un des liquides mentionnés et d'hydrogène ou d'air possèdent des qualités semblables, mais ils ont le palier plus court que les compteurs avec des gaz rares.

En résumant on peut dire, qu'en ajoutant un des gaz rares au compteur rempli de vapeur on peut obtenir : 1° la diminution de la tension seuil; 2° l'augmentation du palier; 3° l'augmentation du rendement du compteur.

Le temps mort. — Pour l'examen des impulsions et pour la détermination du temps mort nous employions, comme nous avons mentionné plus haut, un oscillographe cathodique étalonné pour le temps et le potentiel. La qualité la plus importante de l'oscillographe était un arrangement permettant de ne dévier qu'une fois le spot. L'intensité de la lumière était suffisante pour que l'on puisse photographier la trace du spot.

Chaque cause, qui engendre dans le compteur une paire ou quelques paires d'ions (par exemple une particule ionisante) provoque une décharge. La décharge dure un certain temps, ensuite elle s'arrête et vient le retour du compteur et du circuit à l'état initial, ce qui dure aussi un certain temps. En conséquence, après un passage d'une particule ionisante, le compteur ne réagira pas pour les particules qui viendront dans la suite, il sera inactif. La question est, quel est le temps, pendant lequel le compteur reste inactif ? Ce temps est appelé le temps mort.

Le compteur à gaz. — Évidemment au cours du passage du courant dans le compteur, tout ion engendré dans l'intérieur du compteur par un agent extérieur n'aura aucune influence sur le processus de la décharge. Dans ce temps la nouvelle particule ionisante passant par le compteur ne sera pas enregistrée. Le temps de la décharge est pour le compteur à gaz de l'ordre de 10^{-3} sec. La différence du potentiel aux électrodes du compteur est à la fin de la décharge égale à la valeur de la tension seuil (à quelques volts près). Après l'interruption de la décharge, la différence de potentiel croît avec une vitesse qui dépend de la valeur de la résistance de fuite R et de celle de la capacité du fil avec l'ensemble des liaisons C. Quand la différence du potentiel est de quelques volts au-dessus de la tension seuil, la nouvelle décharge est possible. Mais la probabilité de la nouvelle décharge est petite. On voit que le temps mort vrai pour le compteur à gaz n'est pas bien défini. En employant la résistance $R = 10^9$ ohms et la capacité $C \simeq 5.10^{-11}$ F, le temps mort vrai est de quelques 10^{-3} sec.

La charge spatiale positive pourrait aussi empêcher la nouvelle décharge. Puisque le temps du balayage des ions positifs est très court, de l'ordre de 10^{-6} sec, la charge spatiale n'a ici aucune importance.

Avant le retour de la différence de potentiel à la valeur initiale, la nouvelle impulsion est possible, mais sera moins grande. Elle peut être trop petite pour être capable d'actionner le dispositif enregistreur. Le temps qui dure, à partir du commencement de la décharge dans le compteur jusqu'au moment où peut être produite une nouvelle impulsion qui sera enregistrée, peut être appelé le temps mort apparent. Il dépend des propriétés du dispositif enregistreur.

Les compteurs à vapeur. — S'il s'agit du compteur à vapeur, la question est semblable, quoique le cours du processus soit un peu différent. La différence de potentiel entre les électrodes du compteur à vapeur ne s'abaisse pas à la tension seuil. A la fin de la décharge le compteur est capable de réagir pour les particules ionisantes. Le temps mort vrai est égal au temps de la décharge. Mais dans l'intérieur du compteur règne, pendant un certain temps, la charge spatiale positive. Si la nouvelle particule ou les rayons γ produisent des ions dans le compteur avant le balayage des ions positifs, il arrivera une nouvelle décharge, mais elle sera moins grande. Si l'on provoque à l'aide d'une source de radium un grand nombre d'impulsions, 10^6 par minute par exemple, on observe sur l'écran de l'oscillographe beaucoup d'impulsions, qui sont moins grandes que les impulsions normales, si elles suivent dans un temps très court les autres impulsions. Nous pouvions très bien constater ce fait en photographiant un déplacement du spot, qui ne se fait qu'une fois (*fig.* 14). Ayant exécuté beaucoup de

photos nous pouvions déduire de la statistique des impulsions le temps de relaxation de la charge

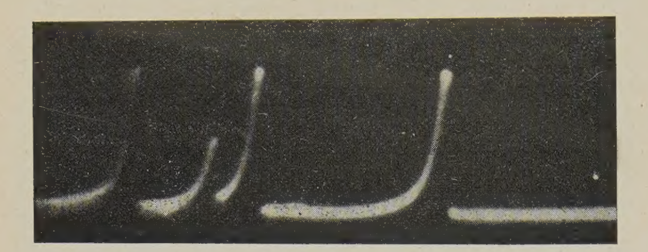


Fig. 14.

spatiale positive. Il est de 2.10^{-5} sec environ. En connaissant la mobilité des ions positifs dans la vapeur d'acétone, on peut calculer le temps nécessaire pour le passage des ions du fil au cylindre. Le calcul donne le temps de l'ordre de 10^{-5} sec, ce qui est en accord suffisant avec la valeur déduite des expériences.

Le fait que les impulsions qui suivent en un temps très court les autres impulsions, sont plus basses, rend le temps mort apparent du compteur à vapeur plus grand que le temps mort vrai. Une autre cause, est la diminution de la différence du potentiel entre les électrodes du compteur pendant la décharge. Si une nouvelle décharge commence avant le retour de la différence du potentiel à la valeur initiale, l'impulsion sera évidemment moins grande. Le temps mort apparent dépend ainsi de la grandeur de la résistance de fuite. En utilisant la résistance de 10^7 ou 10^6 ohms, le temps mort apparent est très court. Il est de quelques 10^{-4} sec en utilisant la résistance de fuite 10^7 ohms, de quelques 10^{-5} sec avec la résistance 10^6 ohms et dépend d'ailleurs des propriétés du dispositif enregistreur.

En terminant, nous désirons exprimer nos remerciements au Comité de la Première ascension Stratosphérique polonaise, grâce à la subvention duquel nous pouvons exécuter ces recherches.

Manuscrit reçu le 6 juillet 1939.

DÉTERMINATION DU RAPPORT DE BIFURCATION DE LA FAMILLE DE L'ACTINIUM PAR LA MÉTHODE DIRECTE DE NUMÉRATION

Par TCHENG DA TCHANG et YANG JENG TSONG.
Institut du Radium de Shanghaï.

Sommaire. — On obtient, pour ce rapport, une valeur de 4 pour 100, en accord avec celle qu'avait obtenue l'auteur par la méthode d'ionisation.

La valeur la plus probable du rapport de bifurcation de la famille de l'actinium, par rapport à la famille de l'uranium-radium, est voisine de 4 pour 100. Cette valeur est obtenue principalement par les déterminations de von Grosse [1], de M. Francis et Tcheng Da Tchang [2]. Les auteurs qui ont travaillé sur cette question ont employé tous la méthode d'ionisation, en comparant les courants d'ionisation produits par des préparations de protactinium et d'uranium en couches minces. Nous avons cru intéressant de redéterminer cette valeur en employant la méthode de numération des particules α. Celle-ci est plus directe; car, le rapport exprimé en pour 100 du nombre de particules α émises par seconde par une préparation de Pa, au nombre de particules α émises par seconde par la quantité d'U*I* en équilibre dans la même quantité de minerai, donne précisément la valeur demandée.

1. **Préparation de protactinium.** — Le protactinium est extrait d'un échantillon de pechblende du Congo belge contenant 64,22 pour 100 d'uranium élément, d'après deux méthodes différentes : 1° méthode de Grosse au pyrophosphate de zirconium [3]; 2° méthode à l'oxyde de titane, établie par l'un de nous [4]. Ces deux méthodes permettent toutes deux d'extraire complètement le Pa d'un échantillon de minerai, et les préparations obtenues sont débarrassées de toutes impuretés tant actives qu'inactives.

La matière protactinifère est ensuite étalée en couche mince sur des disques de nickel de 3 cm de diamètre environ, suivant le procédé classique. Le poids de matière utilisée sur chaque disque, de l'ordre de quelques milligrammes, est déterminé par différence à l'aide d'une microbalance apériodique.

2. **Procédé de numération.** — Pour la numération des particules α émises par les préparations de Pa, nous avons employé un compteur à pointe de platine. C'est une chambre cylindrique en laiton de 5 cm de longueur et de 2,5 cm de diamètre, avec une paroi de 1 mm environ d'épaisseur. La fenêtre d'en bas est fermée par une mince feuille de mica, par laquelle entrent les particules α. La pression à l'intérieur de la chambre est maintenue à quelques millimètres de mercure. La tension appliquée à la chambre est de l'ordre de 1000 V. L'électrode centrale est reliée à la grille de la première lampe d'un amplificateur à deux étages et les impulsions sont enregistrées par un compteur téléphonique.

Les préparations actives sont placées à une petite distance au-dessous de la fenêtre du compteur, leurs centres étant sur le prolongement de l'axe vertical de celui-ci. Pour avoir le nombre total de particules α émises par la préparation, à partir du nombre enregistré par le compteur, nous employons une formule simple indiquée par Geiger et Rutherford [5].

Soient *a* aire de la fenêtre du compteur, *d* distance du centre de la préparation au centre de la fenêtre, *R* rayon du disque actif, *n* nombre de particules reçues par seconde par la fenêtre d'aire *a* (donné par l'expérience), le nombre *N* de particules émises par centimètre carré de la préparation et par seconde est

$$N = \frac{n}{a\left(1 - \frac{d}{\sqrt{R^2 + d^2}}\right)}.$$

Il faut encore multiplier *N* par l'aire totale (πR^2) du disque actif et par 2 (car les particules sont émises des deux côtés), pour obtenir le nombre total de particules émises par le poids de matière protactinifère porté sur le disque.

Deux corrections à faire : 1° toute particule α émise par la préparation ne donne pas une impulsion dans le compteur, on devra déterminer pour chaque expérience le coefficient d'efficacité du compteur (c'est-à-dire le rapport du nombre de particules enregistré par le compteur au nombre de particules effectivement émises par la préparation pendant le même intervalle de temps), au moyen d'une préparation active dont le nombre total de particules α émises par seconde est connu. Le polonium obtenu par dépôt électrolytique sur un disque d'argent se

prête commodément à cette détermination. Car on peut déduire facilement le nombre total de particules émises par seconde par la préparation de polonium, du courant de saturation en U.E.S. qu'elle donne dans une chambre d'ionisation totale.

2° Pour chaque expérience, on devra déterminer le « mouvement propre » du compteur, c'est-à-dire le nombre d'impulsions enregistré provenant des radiations parasites, en l'absence des préparations actives. Il faut soustraire ce nombre du nombre obtenu. Le coefficient d'efficacité et le mouvement propre du compteur sont déterminés avant et après chaque expérience; on prend la moyenne des deux nombres. Le coefficient d'efficacité est de l'ordre de 50-60 pour 100 et le mouvement propre de 4 à 5 coups par minute.

Le rayon de la fenêtre d'entrée du compteur et celui du film actif R sont déterminés à l'aide d'un microscope déplaceur et la distance d entre le centre du disque et celui de la fenêtre, au moyen d'un cathétomètre.

3. **Résultats.** — Quelques milliers de coups sont comptés dans chaque expérience pour nos préparations de protactinium, exigeant une durée de 2 ou 3 h.

Connaissant le poids du minerai dont on est parti et le poids de matière utilisée (TiO^2 ou P^2O^7Zr) pour l'entraînement du protactinium, on peut déduire du poids de chaque préparation, la quantité d'uranium correspondante. Pour le nombre de Geiger et Rutherford : $2,37.10^4$.

En faisant la numération pour quatre préparations avec le pyrophosphate de zirconium et pour quatre préparations avec l'oxyde de titane, nous obtenons, pour le rapport de bifurcation, des nombres oscillant entre 3,8 et 4,2 pour 100. Nous considérons comme très satisfaisant l'accord entre ces résultats et le nombre de 4 pour 100 obtenu par la méthode d'ionisation.

Manuscrit reçu le 20 décembre 1939.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] GROSSE, *Phys. Rev.*, 1932, **42**, p. 565.
[2] M. FRANCIS et D. T. TCHENG, *C. R. Acad. Sc.*, 1934, **198**, p. 733.
[3] GROSSE, *loc. cit.*
[4] D. T. TCHENG, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, 5e série, **3**, p. 271.
[5] GEIGER and RUTHERFORD, *Phil. Mag.*, 1910, 6e série, **20**, p. 691.